

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA



**PROYECTO FIN DE CARRERA
Ingeniería Industrial**

SÍNTESIS DE NUEVOS POLIRROTAXANOS COMO NANORREFUERZO EN MATRICES POLIMÉRICAS

AUTORA: Marta de Matías García

DIRECTOR: José Joaquín Atencia Frías

TUTORA: Berna Serrano Prieto

Leganés, Julio de 2013

Título: SÍNTESIS DE NUEVOS POLIRROTAXANOS COMO
NANORREFUERZO EN MATRICES POLIMÉRICAS

Autor: Marta de Matías García

Director: José Joaquín Atencia Frías

EL TRIBUNAL

Presidente: Juan Baselga Llidó

Vocal: Antonio Aznar Jiménez

Secretario: Juan Carlos Cabanelas Valcárcel

Realizado el acto de defensa y lectura del Proyecto Fin de Carrera el día 11 de Julio de 2013 en Leganés, en la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid, acuerda otorgarle la CALIFICACIÓN de

VOCAL

SECRETARIO

PRESIDENTE

Agradecimientos

Este trabajo pone punto y final a una etapa que no podría haber llevado a cabo sin el apoyo y la ayuda de muchas personas, a las que quiero aprovechar para mencionar en las siguientes líneas:

En primer lugar, quiero agradecer a mis padres y a mi hermana por su apoyo incondicional durante todos estos años, por estar ahí en los malos momentos y sentir mis triunfos como suyos. Gracias a vuestra confianza he podido conseguirlo.

A Luis por su comprensión y sus ánimos constantes. En definitiva, por estar a mi lado y saber sacar siempre lo mejor de mí.

A mis compañeros y amigos, porque sin ellos estos años habrían sido mucho más duros. Su amistad y apoyo han sido fundamentales. Gracias por los grandes momentos que hemos compartido tanto dentro como fuera del campus.

También quiero mostrar mi gratitud a mi tutora Berna por darme la oportunidad de realizar este proyecto y orientarme durante su realización.

No puedo olvidarme de José Joaquín por depositar su confianza en mí, así como por sus consejos y paciencia. Sin su inestimable ayuda no habría podido terminar con éxito este proyecto. Mucho ánimo en el tramo final de tu tesis doctoral.

A los compañeros del laboratorio por crear un ambiente de trabajo agradable y prestarme ayuda siempre que la he necesitado. En especial a Alberto por hacerme más amenas las largas tardes de laboratorio.

A Sandra Muñoz del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros de Madrid por su colaboración en la síntesis de los pseudopolirrotaxanos con brazos terminales de polimetacrilato de metilo.

Finalmente quiero expresar mi gratitud al Departamento de Ciencias e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química por permitirme disponer de sus instalaciones y equipos para poder desarrollar este proyecto.

A todos, muchas gracias.

Resumen

Las resinas epoxídicas son objeto de gran interés en la actualidad debido a sus excelentes propiedades mecánicas, su buena resistencia al calor y a agentes químicos, y sus buenas condiciones aislantes, entre otras características. Sin embargo, presentan como mayor limitación su fragilidad debido a su elevada densidad de entrecruzamiento. Con el fin de mejorar su tenacidad, se han incorporado modificadores de diversa naturaleza. En este trabajo se ha propuesto la utilización de pseudopolirrotaxanos basados en copolímeros tribloque (PEO)-b-(PPO)-b-(PEO) y β -ciclodextrinas, como nanorrefuerzo en la resina epoxídica *Diglicidiléter de Bisfenol A (DGEBA)*. En primer lugar, se han sintetizado y caracterizado los diferentes pseudopolirrotaxanos empleados como nanorrefuerzos. Posteriormente se ha estudiado la miscibilidad de las mezclas de los copolímeros como de los pseudopolirrotaxanos en la resina epoxídica. Estas mezclas se han curado con 4,4'-metilendianilina (MDA) y se han caracterizado mediante diversas técnicas para evaluar el efecto de este tipo de refuerzos en las propiedades térmicas y mecánicas. Finalmente se ha estudiado la morfología de la superficie de fractura de los materiales curados.

Abstract

Nowadays epoxy resins have a huge interest due to their excellent mechanical properties, good resistance to heat and chemical agents, and good isolation properties, among others. Nevertheless, they show as major drawback their brittleness due to their high crosslink density. In order to improve their toughness, modifiers of diverse nature has been introduced. In this project, it has been proposed the study of pseudopolyrotaxanes based on triblock copolymer (PEO)-b-(PPO)-b-(PEO) and β -cyclodextrines, as nanoreinforcement in Bisphenol A Diglycidyl Ether (BADGE) epoxy resins. First, the pseudopolyrotaxanes have been synthesized and characterized. Then the miscibility of copolymers and pseudopolyrotaxanes in BADGE was studied. All blends were cured with 4,4'-methylenedianiline (MDA) and were characterized with different techniques to evaluate thermal and mechanical properties. Finally, the characteristics of the fracture surfaces of all materials have been examined.

Índice general

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Materiales compuestos y nanocompuestos	3
1.2. Matrices empleadas en nanocompuestos	6
1.2.1. Matrices termoestables	8
1.2.1.1. Agentes de curado	11
1.3. Modificación de resinas epoxi con nanopartículas	12
1.4. Complejos de inclusión	16
1.5. Formación de los pseudopolirrotaxanos	18
1.6. Objetivos	19

CAPÍTULO 2: MATERIALES Y TÉCNICAS

2.1. Materiales empleados	23
2.1.1. Diglicidileter de bisfenol a (DGEBA)	23
2.1.2. Agente de curado: 4,4' metilendianilina (MDA)	23
2.1.3. Materiales empleados en la síntesis de los pseudopolirrotaxanos	24
2.1.3.1. β -Ciclodextrina (β -CD)	24
2.1.3.2. Copolímeros Tribloque (PEO-b-PPO-b-PEO)	25
2.1.3.3. Metilmetacrilato (MMA)	25
2.2. Técnicas empleadas	28
2.2.1. Resonancia magnética nuclear (RMN)	28
2.2.2. Difracción de rayos X (DRX)	28
2.2.3. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de fourier (FTIR)	29
2.2.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	29
2.2.5. Análisis termogravimétrico (TGA)	30
2.2.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	31
2.2.7. Análisis termo-mecánico dinámico (DMTA)	31

CAPÍTULO 3: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PSEUDOPOLIRROTAXANOS

3.1. Síntesis y caracterización de los pseudo-polirrotaxanos basados en copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO y β -CD.	37
3.1.1. Síntesis de los pseudopolirrotaxanos basados en copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO y β -CD.	37
3.1.2. Caracterización de los pseudopolirrotaxanos sintetizados basados en los copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO Y β -CD	39
3.2. Síntesis y caracterización de los pseudo-polirrotaxanos basados en copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO con brazos de polimetilmetacrilato y β -CD.	51
3.2.1. Síntesis de los pseudo-polirrotaxanos basados en copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO con brazos de polimetilmetacrilato y β -CD.	51
3.2.2. Caracterización de los pseudo-polirrotaxanos basados en copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO con brazos de polimetilmetacrilato y β -CD.....	52
3.3. Formación de estructuras supramoleculares de pseudopolirrotaxanos basados en copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO y β -CD.	57

CAPÍTULO 4: MEZCLAS DE DGEBA CON LOS COPOLÍMEROS TRIBLOQUE L61 Y L64 Y SUS CORRESPONDIENTES PSEUDOPOLIRROTAXANOS

4.1. Dispersiones de los nanorrefuerzos en dgeba	65
4.2. Miscibilidad de las dispersiones	66

CAPÍTULO 5: RESULTADOS

5.1. Curado de DGEBA/ MDA/ refuerzo	75
5.1.1. Procedimiento de curado	75
5.1.2. Grado de conversión del curado por DSC.....	77
5.1.3. Evaluación visual de las probetas.....	82
5.2. Propiedades térmicas.....	83
5.3. Análisis morfológico.....	85

5.4. Análisis termo-mecánico-dinámico (DMTA).....	97
5.4.1 Módulo de almacenamiento (E').....	98
4.5.2. Factor de pérdidas ($\tan \delta$)	104
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS	
6.1. Conclusiones	113
6.2. Trabajos futuros	117

Capítulo 1: Introducción y Objetivos

En este primer capítulo se presentan los conceptos teóricos necesarios para desarrollar este proyecto. Después se realiza una revisión de los antecedentes y últimos avances en el campo de investigación en el que está enfocado el trabajo propuesto. Para finalizar el capítulo se exponen los objetivos que se persiguen.

1.1. MATERIALES COMPUESTOS Y NANOCOMPUESTOS

Los materiales compuestos son materiales ingenieriles que están formados por una combinación de dos o más micro o macro-constituyentes, cada uno de ellos con entidad física propia por separado. Surgen de la necesidad de obtener una combinación inusual de propiedades que sería imposible de conseguir con los metales, las cerámicas y los polímeros convencionales.

La gran importancia de estos materiales reside en la sinergia que se genera, de manera que ofrecen un mejor comportamiento estructural y mejores propiedades que las que proporcionan sus componentes actuando por separado [*Kalpakjian 2001*].

En general, los materiales compuestos están formados por dos fases: la matriz y el refuerzo. La matriz es continua y rodea al refuerzo. Tiene como misión fundamental dar soporte y transmitir las tensiones al refuerzo. Además es responsable de las propiedades físicas y químicas del compuesto. Por su parte, el refuerzo se encarga de absorber las tensiones y proporciona las características mecánicas que refuerzan las propiedades intrínsecas de la matriz.

Las propiedades finales de los materiales compuestos dependen tanto de las propiedades de los constituyentes como de sus proporciones relativas y de su disposición. Por tanto, son de gran importancia las interacciones que se producen entre matriz y refuerzo en la región del material compuesto que separa ambos componentes. Esa región se conoce como interfase y determinará las propiedades que finalmente tendrá el material compuesto.

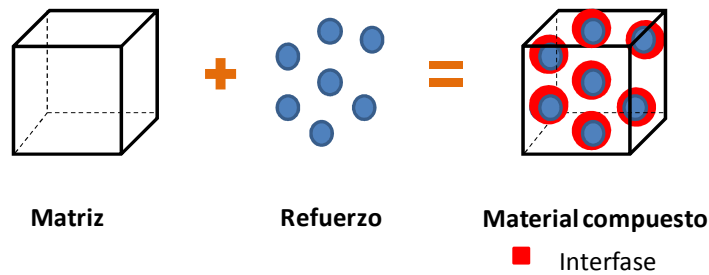


Figura 1.1. Representación de los constituyentes de un material compuesto.

Con el objetivo de mejorar el comportamiento resistente de los materiales compuestos, se persigue la perfección estructural (disminución del número y tamaño de defectos), mediante la reducción del tamaño de los refuerzos [Atencia 2006]. Cuando el tamaño de estos refuerzos es del orden de los nanómetros, se puede hablar de materiales nanocompuestos.

Los materiales nanocompuestos son materiales compuestos en los cuales al menos uno de sus constituyentes tiene una o más de sus dimensiones de tamaño nanométrico, es decir, del orden de $10^{-9}m$ [Twardowski 2007]. Con la incorporación de refuerzos de reducidas dimensiones, aumenta considerablemente el área interfacial por volumen y disminuyen las distancias entre la matriz y los nanorrefuerzos. Se produce así una mejora de las interacciones interfaciales con la matriz, lo que conduce a mejorar las propiedades con respecto a los materiales compuestos con estructuras de dimensiones micro o macrométricas.

Los materiales nanocompuestos son por tanto, objeto de interés debido a sus propiedades únicas y a sus aplicaciones potenciales en una amplia variedad de áreas como el almacenamiento de información, electrónica, óptica, componentes estructurales y catálisis [Pascault 2010].

Sin embargo, el mayor reto en la fabricación de los nanocompuestos es conseguir una dispersión uniforme de las nanopartículas en la matriz, debido a su tendencia a la aglomeración. Los aglomerados pueden perjudicar las ventajas de los nanorrefuerzos, pues se reduce el área superficial de interacción entre el refuerzo y la matriz. Además, en las zonas con aglomerados la probabilidad de inicio de una fractura es mayor [Moczó

2008]. Luego el grado en el que el nanorrefuerzo esté disperso en la matriz polimérica influirá significativamente en las propiedades térmicas y mecánicas del material.

Los materiales nanocompuestos pueden clasificarse según el tipo de refuerzo utilizado en:

- *Materiales compuestos con nanopartículas como refuerzo*

Las nanopartículas tienen una gran importancia ya que se pueden fabricar a partir de casi todas las sustancias sólidas, lo que proporciona una amplia variedad de nanoobjetos con diferentes propiedades de partida. Así se pueden emplear entre otras, nanopartículas de óxido de Titanio (TiO_2) que absorben la radiación ultravioleta y presentan una fuerte actividad fotovoltaica, lo que permite su uso como bloqueante solar [Serena 2010], nanopartículas magnéticas como las de óxido de Hierro (Fe_2O_3) con aplicaciones dispares como el almacenamiento magnético o para el diagnóstico y tratamiento de algunas enfermedades [Serena 2010], nanopartículas de Sílice (SiO_2), que en matrices epoxi producen un aumento en la transmitancia de la región en la luz visible [Villamana 2012] y nanopartículas de Alúmina (Al_2O_3).

- *Materiales compuestos con nanoestructuras laminares como refuerzo*

Dos tipos de materiales compuestos reforzados con nanoestructuras laminares son la arcilla y el grafito. Los nanocomposites poliméricos basados en arcillas presentan un aumento de la rigidez, tenacidad y estabilidad térmica, así como una disminución de la permeabilidad a gases y del coeficiente de expansión térmico. Por su parte, las láminas de grafito exfoliado proporcionan elevados valores del módulo de tracción, resistencia a la tracción y conductividad térmica, aunque su resistividad eléctrica es inferior a las láminas de arcilla en matrices poliméricas [Pantaleón 2009].

- *Materiales compuestos con nanofibras o nanotubos de carbono como refuerzo*

Los nanotubos de carbono (CNTs) tienen un especial interés en el campo de los materiales nanocompuestos de matriz polimérica y se han utilizado para mejorar las propiedades viscoelásticas y termo-mecánicas de matrices epoxi [Montazeri 2012]. Estos refuerzos pueden formar estructuras que consisten en una única capa (nanotubos nanocapa o SWCNT), estructuras en las que unos encierran a otros (nanotubos

multicapa o MWCNT) o pueden formar ramilletes a partir de los que construir fibras o hilos. Su elevada superficie específica y gran resistencia facilita su uso para diversas aplicaciones tanto estructurales como funcionales.

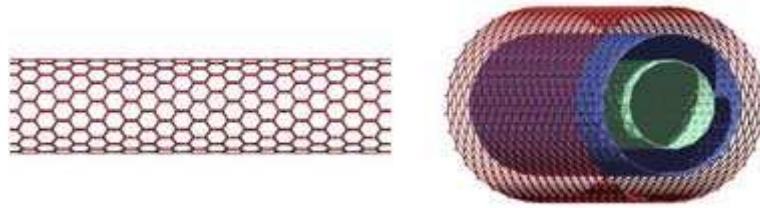


Figura 1.2. Representación de SWCNT (izquierda) y MWCNT (derecha).

1.2. MATRICES EMPLEADAS EN NANOCOMPUESTOS

La elección de la matriz en un material nanocompuesto es fundamental, ya que influirá en las aplicaciones finales del material. La matriz puede ser de tres clases diferentes: metálica, cerámica y polimérica. A continuación se realiza una breve descripción de cada tipo:

- *Matriz metálica:*

Este tipo de matrices presentan un elevado módulo elástico, resistencia a elevadas temperaturas, y una gran tenacidad y ductilidad. Las matrices metálicas más utilizadas son las de aluminio, magnesio, cobre, titanio y superaleaciones. Entre sus principales aplicaciones se encuentran la fabricación de componentes aeroespaciales y de motores de automoción [Kalpakjian 2001].

- *Matriz cerámica:*

Los materiales cerámicos tienen una elevada resistencia a altas temperaturas y a ambientes corrosivos, alta dureza y baja densidad por su gran porosidad. Proporcionan una alta resistencia a la compresión, aunque no así a tracción, y tienen una baja tenacidad. Las matrices cerámicas más habituales son las de carburo de silicio, nitruro de silicio, y mullita. Se utilizan en componentes estructurales, herramientas de corte y componentes de motores de automoción [Kalpakjian 2001].

- *Matriz polimérica:*

Estas matrices se caracterizan por su elevada tenacidad y resistencia a la corrosión, así como por su baja densidad. Además son rápidas y sencillas de conformar. Sin embargo, poseen una baja resistencia mecánica. Se emplean en aplicaciones donde se requieren materiales ligeros [Koo 2006].

Atendiendo al tipo de polímero estructural de la matriz, se pueden distinguir tres clases diferentes de matrices poliméricas: termoplásticas, elastoméricas y termoestables. Los polímeros termoplásticos son aquellos que se ablandan al calentarse y se endurecen al enfriarse, siendo estos procesos reversibles y repetibles. La gran mayoría son polímeros lineales o con estructuras ramificadas de cadenas flexibles no entrecruzadas. Algunos ejemplos son el polipropileno, la poliamida o el polietileno. Los elastómeros están formados por macromoléculas con un ligero entrecruzamiento pero espaciado, de modo que no impida el desenrollamiento de las cadenas. Esto hace que puedan recuperar la forma inicial cuando cesa el esfuerzo, haciéndoles especialmente elásticos. El caucho natural o los polibutadienos son algunos ejemplos de elastómeros. Por su parte, los polímeros termoestables se endurecen al calentarse, pero no se ablandan al seguir calentando. Son polímeros con un alto grado de entrecruzamiento, siendo la mayoría de ellos entrecruzados y reticulados. Varios ejemplos son las resinas epoxi, las resinas fenólicas o el poliéster [Callister 1998].



Figura 1.3. Estructuras de las tres clases de polímeros: termoplásticos, elastómeros y termoestables.

En este trabajo, se va a centrar el estudio en las matrices poliméricas, más concretamente en matrices termoestables, cuyas características fundamentales se describen en el siguiente apartado.

1.2.1. MATRICES TERMOESTABLES

Las matrices termoeestables están formadas por una estructura molecular reticular de enlaces covalentes primarios. La formación de esta estructura entrecruzada tiene lugar durante el proceso de curado. El curado de algunos termoeestables se lleva a cabo mediante calor o una acción combinada de calor y presión, mientras que otros curan a temperatura ambiente, debido a que el calor que produce la reacción exotérmica es suficiente para curar el material [*Kalpakjian 2001*]. También es posible activar el entrecruzamiento mediante la absorción de humedad o radiación. Durante el proceso de entrecruzamiento la red se completa y el material adquiere su forma final y permanente. Luego, a diferencia de los termoplásticos, la reacción de curado en los termoeestables es irreversible.

Como ya se ha comentado, las matrices termoeestables se endurecen al calentarse, pero al contrario que las termoplásticas no se ablandan al continuar calentando. Esto se debe a que los movimientos de vibración y de rotación de las cadenas a elevadas temperaturas están impedidos por el entrecruzamiento covalente generado entre cadenas moleculares continuas cuando se inicia el tratamiento térmico. El grado de entrecruzamiento es elevado, ya que en general del 10 al 50% de las unidades monoméricas de las cadenas están entrecruzadas [*Callister 1998*]. Estos enlaces entrecruzados sólo se rompen al calentar a temperaturas excesivamente elevadas, produciéndose la degradación del polímero.

En general, los polímeros termoeestables tienen una elevada rigidez y estabilidad térmica, propiedades aislantes eléctricas y térmicas altas, y una buena resistencia a la fluencia y a la deformación bajo carga. También presentan una mejor estabilidad dimensional que los termoplásticos. Sin embargo, son más frágiles debido a su alta densidad de entrecruzamiento.

Dentro de las matrices termoeestables, se va a acotar el campo de análisis a la utilización de resinas epoxi, particularmente al Diglicidiléter de Bisfenol A o también conocido como DGEBA.

Las resinas epoxi son una familia de polímeros termoestables que se caracteriza por la presencia de dos o más grupos epoxi en su estructura molecular. La estructura química del grupo epoxi se presenta en la **figura 1.4**.

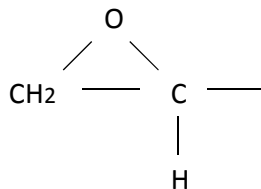


Figura 1.4. Estructura química de un grupo epoxi.

Al igual que muchos otros termoestables, son capaces de reaccionar con una amplia variedad de agentes de curado como aminas, poliaminas, poliamidas, anhídridos, isocianatos, etc. dando lugar a redes densamente entrecruzadas. No generan productos de reacción en el curado y tienen baja contracción al endurecerse. Son sistemas que pueden curar tanto a temperatura ambiente, como a moderada o alta temperatura.

Esta familia de polímeros termoestables presenta excelentes propiedades mecánicas, buena resistencia al calor y a agentes químicos, y buenas condiciones aislantes. Su bajo grado de contracción durante el curado proporciona un mayor control dimensional del producto final y una menor acumulación de tensiones durante su proceso de fabricación. Otra característica es su excelente adhesión a una gran cantidad de sustratos por la presencia de grupos polares en su estructura. Por ello, son uno de los polímeros más ampliamente utilizados como adhesivos. También son utilizados en recubrimientos, además de como matrices en materiales compuestos gracias a sus buenas propiedades termo-mecánicas [May 1988].

La gran versatilidad del grupo epoxi hace que este tipo de resinas sean objeto de interés. La resina epoxi más común y que además se va a utilizar en este trabajo es el *Diglicidiléter de Bisfenol A (DGEBA)*, cuya estructura molecular se observa en la **figura 1.5**. Su uso habitual se justifica no sólo por las buenas propiedades que presenta, sino también por el bajo coste de las materias primas que se necesitan para sintetizarlo (propileno, fenol y acetona) y su proceso relativamente simple de fabricación [González 2003].

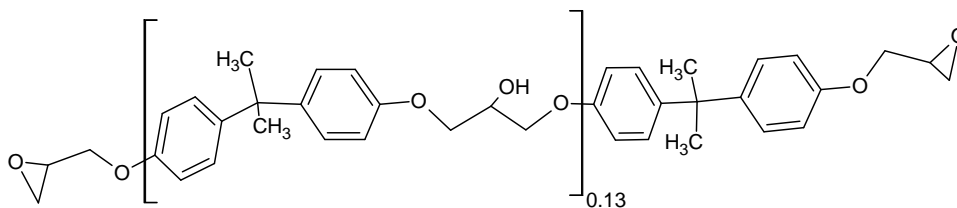


Figura 1.5. Estructura química del DGEBA ($M_n=377\text{g/mol}$) utilizado en este trabajo.

Una de las principales limitaciones de las resinas epoxi es su fragilidad debido a su elevada densidad de entrecruzamiento [May 1988], lo que las hace propensas a la fractura. Esto limita su uso en aplicaciones en las que se requiere una buena resistencia al impacto y fractura.

Con el objetivo de mejorar la tenacidad de estos materiales, se puede limitar el grado de conversión a costa de sacrificar la temperatura de transición vítrea y el módulo de elasticidad. Otra opción consiste en incorporar una segunda fase que puede ser de diferente naturaleza (termoplástica, elastómera, partículas inorgánicas), diferente geometría (partículas, fibras, plaquetas) y distinto tamaño (micro y nano).

Otra de sus limitaciones es su elevada capacidad de absorción de agua, que puede ser atribuida a la afinidad del agua por los grupos funcionales específicos de gran naturaleza polar de la resina curada. En equilibrio, puede llegar a absorber un 4-6% en peso de agua, llegando a alcanzar un 10-12% en formulaciones con anhídridos como agentes de curado. La absorción de agua deteriora las propiedades mecánicas, pudiendo originar agrietamientos debido a la creación de microporos o degradación del material por hidrólisis u oxidación. Además la entrada de agua tiene un efecto plastificante que hace disminuir la temperatura de transición vítrea [González 2003]. Estos efectos provocan que sus aplicaciones en ambientes húmedos queden restringidas.

Para disminuir la absorción de agua se suele incorporar polímeros órgano-inorgánicos, como por ejemplo siliconas, que consisten en un esqueleto Si-O-Si de naturaleza hidrofóbica [González 2003].

1.2.1.1. Agentes de curado

Para formar el compuesto termoestable propiamente dicho, las resinas epoxi deben ser endurecidas mediante la presencia de sustancias químicas denominadas agentes de curado. El proceso de entrecruzamiento que da lugar a la estructura reticulada de propiedades deseadas, como ya se ha dicho en anteriores apartados, se conoce comúnmente como curado. La reacción de curado puede ser una polimerización de adición o de condensación.

Los agentes de curado facilitan, por tanto, el entrecruzamiento de las resinas. En la reacción de curado, el anillo epoxídico se abre y un donador de hidrógeno se enlaza con el átomo de oxígeno del grupo epoxi. Esto implica la formación de grupos hidroxilos que a su vez pueden formar enlaces de hidrógeno con los epóxidos. En la **figura 1.6.** se presenta el mecanismo de reacción epoxi-amina. Es interesante observar que no se obtiene ningún subproducto.

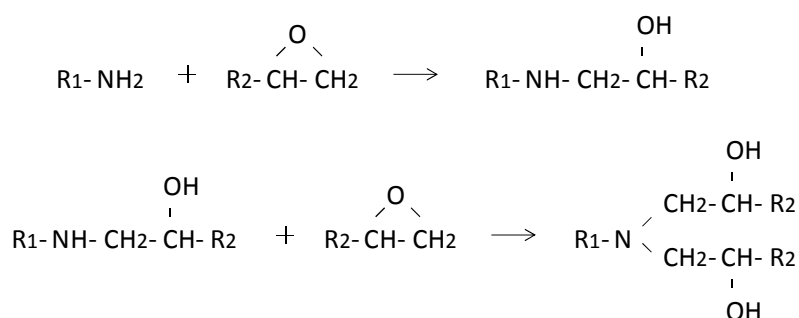


Figura 1.6. Mecanismo de reacción epoxi-amina.

Las aminas son el tipo de agente de curado mayormente empleado en las resinas epoxi, pues la reacción epoxi-amina es uno de los mecanismos de policondensación más estudiados, lo que hace que se tenga un mayor entendimiento y control de estas reacciones. Cuando el DGEBA es curado con una amina aromática, se origina una estructura con una elevada temperatura de transición vítrea (T_g), por lo que se emplea en materiales compuestos que requieren mayor resistencia a la temperatura [Ratna 2007]. En este trabajo se utiliza como agente de curado una amina, la 4,4' Metilendianilina (MDA).

No obstante, a pesar de que las aminas sean las más utilizadas, la oferta comercial disponible de agentes de curado es muy amplia y la elección final dependerá de la

importancia relativa entre la economía, el tiempo de vida, de las condiciones de curado, la toxicidad y las propiedades mecánicas, químicas, térmicas y eléctricas de los productos finales que queramos.

1.3. MODIFICACIÓN DE RESINAS EPOXI CON NANOPARTÍCULAS

El mayor inconveniente que presentan las resinas epoxi es, como ya se ha comentado con anterioridad, su baja tenacidad a fractura [May 1988]. Se hace necesario entonces, buscar la forma de mejorar sus propiedades mecánicas de manera que no se comprometan sus propiedades útiles, esto es principalmente una elevada T_g y buena resistencia química. De este modo en las últimas décadas, muchas de las investigaciones sobre resinas epoxídicas termoestables se han centrado en la introducción de diversos modificadores con el objetivo de mejorar sus propiedades, especialmente su tenacidad.

La incorporación de modificadores poliméricos, tales como elastómeros o termoplásticos, genera una morfología de separación de fases. Esta morfología es clave en la mejora de la tenacidad de las resinas epoxídicas, en base a los diferentes mecanismos de tenacidad asociados, tales como mecanismos que impiden la propagación de grietas y microfisuras.

Entre los modificadores de naturaleza elastomérica comúnmente utilizados se encuentran el polibutadieno epoxidizado, el poliuretano o el poliorganosiloxano, que consiguen una mejora de la tenacidad importante. Sin embargo, en general presentan como limitación una disminución de la T_g [Larrañaga 2007], debido a una ineficiente segregación en fases que hace que el elastómero que queda disuelto en la matriz actúe como plastificante.

En cuanto a los modificadores de naturaleza termoplástica, se suelen emplean polisulfonas, polieterimidias y poliestireno como modificadores de resinas epoxi, mejorando la tenacidad a fractura. No obstante, la elevada T_g de estos modificadores limita la flexibilidad de la resina a temperaturas bajas y medias [Atencia 2006].

Además de estos modificadores, se utilizan otros de naturaleza inorgánica como nanotubos de carbono, nanofibras de carbono o nanopartículas de sílice, que también mejoran la tenacidad de las resinas.

Una alternativa para la mejora de la tenacidad en las resinas epoxídicas que ha acaparado gran atención recientemente consiste en la incorporación de copolímeros en bloque anfifílicos.

Los copolímeros en bloque se caracterizan por su capacidad intrínseca de formar estructuras ordenadas y desordenadas de escala nanométrica. La formación de estas nanoestructuras puede seguir un mecanismo de auto-ensamblaje [Hillmyer 1997, Lipic 1998], o un mecanismo de separación de microfases inducida por reacción [Meng 2006^a y 2006^b], dependiendo de la miscibilidad de las subcadenas del copolímero en bloque en la resina epoxídica antes y después del curado.

Por lo tanto, para tener el control sobre la formación de nanoestructuras por la adición de copolímeros anfifílicos, es de gran relevancia conocer la miscibilidad de cada uno de los bloques constituyentes del copolímero en la resina termoestable, en particular en DGEBA, que es la utilizada en este trabajo, antes y después del proceso de curado. Entre los bloques inmiscibles en DGEBA que se han utilizado en la creación de nanoestructuras estables se encuentran el poli (etileno) [Guo 2003], el poli (isopreno) [Grubbs 2000, Dean 2001] y poli (óxido de propileno) [Mijovic 2000, Guo 2002]. Los bloques miscibles en DGEBA empleados para el control de las nanoestructuras incluyen el poli (óxido de etileno) [Hillmyer 1997, Lipic 1998, Mijovic 2000, Guo 2002 y 2003], el poli (metilmetacrilato) [Ritzenthaler 2002 y 2003, Rebizant 2003 y 2004] y el poli (ϵ -caprolactona) [Meng 2006^a y 2006^b] entre otros.

En este trabajo, el copolímero tribloque de naturaleza anfifílica utilizado es el *poli(óxido de etileno)-b-poli(óxido de propileno)-b-poli(óxido de etileno)*, de fórmula (PEO)-b-(PPO)-b-(PEO), y conocido como poloxámero o con el nombre comercial de Pluronic®. Este tipo de copolímeros han sido ampliamente estudiados en sistemas basados en DGEBA. Por ejemplo, Mijovic *et al.* [Mijovic 2000] examinan la morfología de estos sistemas curados a 120°C, observando una separación macroscópica de fases. Por su parte, Guo *et al.* [Guo 2002] obtienen sistemas nanoestructurados para la misma

composición. Esta diferencia puede venir dada por las diferentes condiciones de curado empleadas, además de por las características propias del copolímero tribloque.

Larrañaga et al. analizan la diferencia en la morfología en base a factores termodinámicos y cinéticos [*Larrañaga 2005*]. Para temperaturas elevadas de curado, proponen que el factor dominante de las mezclas será el termodinámico, mientras que para bajas temperaturas lo será el cinético.

En general, la formación de nanoestructuras con este tipo de copolímeros en resinas epoxídicas optimizan las interacciones entre los componentes del sistema, por lo que se consigue una mejora de las propiedades de la resina, entre ellas la tenacidad. De este modo la mejora de la tenacidad para sistemas nanoestructurados es mucho mayor que para los sistemas con una separación macroscópica de fases [*Pascault 2010*]. Sin embargo, este aumento de la tenacidad suele venir acompañado de una disminución de la temperatura de transición vítrea y del módulo elástico.

La alternativa que se propone en este trabajo es la introducción de pseudopolirrotaxanos basados en los copolímeros tribloque de poli (óxido de etileno)-b-poli (óxido de propileno)-b-poli (óxido de etileno), es decir (PEO)-b-(PPO)-b-(PEO), y ciclodextrinas (CDs) como nanorrefuerzos en resinas epoxídicas de Diglicidiléter de Bisfenol A (DGEBA).

Wang et al [*Wang 2006*], son los primeros en publicar el uso de este tipo de complejos como nanorrefuerzos en resinas epoxídicas. Para eso proponen el uso de polirrotaxanos basados en poli (óxido de etileno) y α -CD, en matrices epoxídicas tipo Jeffaminas. En los últimos años, la investigación llevada a cabo en el grupo de *Polímeros y Composites* de la *Universidad Carlos III*, se ha centrado en el estudio del efecto de pseudopolirrotaxanos en distintas matrices poliméricas. Por un lado se investigó el uso de pseudopolirrotaxanos basados en poli (dimetilsiloxano) y γ -CD, como refuerzo de matrices termoestables (DGEBA) y termoplásticas (PMMA) [*Xu 2012*]. Por otro lado se estudió usar un pseudopolirrotaxano basado en el copolímero tribloque F127 y β -CD, de naturaleza muy similar a los empleados en este proyecto, como refuerzo de matrices epoxi [*Sánchez 2013*].

Los pseudopolirrotaxanos son especies moleculares que están constituidas por un largo esqueleto polimérico y numerosos anillos enrollados a su alrededor. Como anillos se van a emplear las ciclodextrinas, mientras que el esqueleto polimérico será el copolímero tribloque (PEO)-b-(PPO)-b-(PEO) (ver **sección 1.4.**).

Las ciclodextrinas son capaces de formar complejo con un segmento específico del copolímero tribloque debido a interacciones secundarias entre el copolímero tribloque y la cavidad de la CD, para generar pseudopolirrotaxanos. Estas estructuras cuentan con gran potencial de aplicación en el campo de la nanociencia y de la biomedicina [[Wenz 2009](#)]. De los diferentes tipos de ciclodextrinas, la denominada β -CD es la que puede desarrollar una complejación selectiva con el bloque central de PPO del copolímero tribloque, y no con los bloques laterales de PEO [[Harada 1994, 1995](#)].

La formación de estos complejos a partir de los copolímeros tribloque y las β -CD, dan lugar a una estructura más rígida que la de los copolímeros libres iniciales, si bien esto depende de las CDs que finalmente queden incluidas en el bloque central de PPO. Los bloques laterales de PEO quedan libres de CDs, por lo que cabe esperar que los complejos obtenidos se dispersen mejor en DGEBA, ya que como se ha comentado, el PEO es miscible en DGEBA [[Hillmyer 1997](#), [Lipic 1998](#), [Mijovic 2000](#) y [Guo 2002 y 2003](#)]. Los complejos sintetizados pueden agregarse en unas estructuras cristalinas bien definidas bajo determinadas circunstancias [[Tsai 2010](#)]. Se espera que la formación de estas estructuras se mantenga antes y después del curado con la amina que va a emplearse, la 4,4' Metilendianilina (MDA).

Se prevé que la tenacidad de la resina epoxídica DGEBA mejore gracias a la formación de este tipo de estructuras cristalinas debidas a los complejos de inclusión introducidos en la resina, y que lo haga sin disminuir otras propiedades, principalmente la temperatura de transición vítrea y sus propiedades elásticas.

1.4. COMPLEJOS DE INCLUSIÓN

Los complejos de inclusión son especies químicas formadas por dos o más moléculas asociadas. Una de ellas, llamada molécula anfitriona, posee una cavidad interior dentro de la cual se puede alojar otra molécula denominada huésped (ver **figura 1.7.**). Este tipo de ensamblaje da lugar a una asociación estable sin necesidad de que se formen enlaces covalentes entre las moléculas. Las responsables de dicha estabilidad son las fuerzas de interacción secundarias, como las interacciones hidrofóbicas y de tipo van der Waals u otro tipo de interacciones entre la cavidad de la molécula anfitriona y determinadas zonas del huésped.

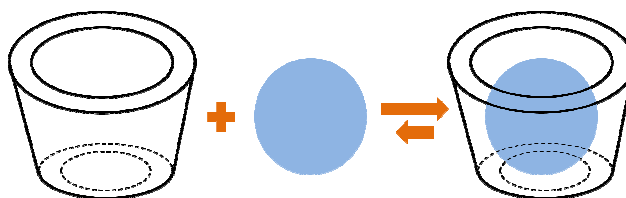


Figura 1.7. Esquema de la formación de un complejo de inclusión de una molécula huésped con una molécula anfitriona.

En este trabajo, los complejos de inclusión que se van a utilizar como nanorrefuerzos en matrices termoestables son los pseudopolirrotaxanos (PPR) [*Harada 1990, Wenz 1992*]. Estas estructuras son especies moleculares que están constituidas por un largo esqueleto polimérico y numerosos anillos enrollados a su alrededor (ver **figura 1.8.**). Como anillos se van a emplear las ciclodextrinas, mientras que el esqueleto polimérico será el copolímero tribloque (PEO)-b-(PPO)-b-(PEO).

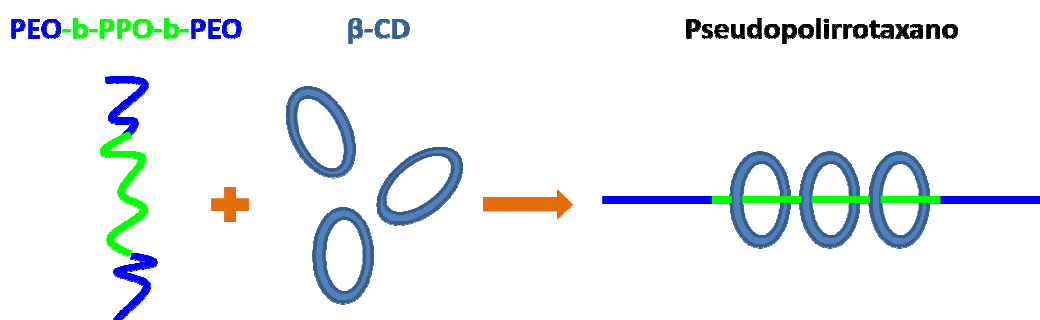


Figura 1.8. Esquema de la formación de un pseudopolirrotaxano.

Las ciclodextrinas (CD) son una serie de oligosacáridos cíclicos constituidos por unidades de glucopiranososa que están unidas mediante enlaces α (1 \rightarrow 4) glucosídicos [Bender 1978]. Los tres tipos de ciclodextrinas más empleadas son la α -, β y γ -CD, según el número de unidades de glucopiranososa que presenten, siendo de 6, 7 u 8 respectivamente. En este trabajo se utilizará la β -CD. En la figura 1.9, se muestra la estructura típica de esta CD.

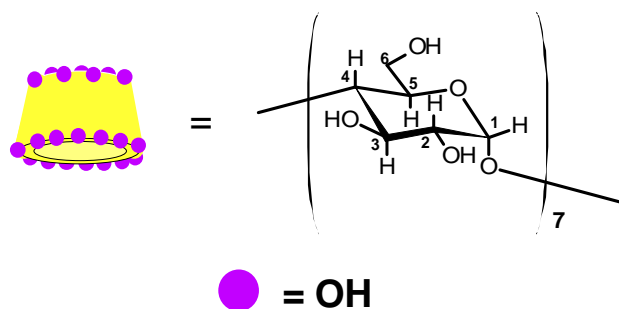


Figura 1.9. Estructura de la β -CD.

La CD tiene una forma de un tronco truncado. En el exterior, en la parte superior que es más ancha, también llamada cabeza de la CD, se sitúan los grupos hidroxilo secundarios, y en la parte inferior denominada cola de la CD y que es más estrecha, se encuentran los grupos hidroxilo primarios. El interior de la cavidad está formado por tres bandas superpuestas, dos de unidades C-H, y entre ellas una de unidades -O-glucosídicas. Consecuentemente, la molécula resultante consta de una cavidad hidrofóbica y de un exterior hidrofílico [Bender 1978], como puede observarse en la figura 1.10.

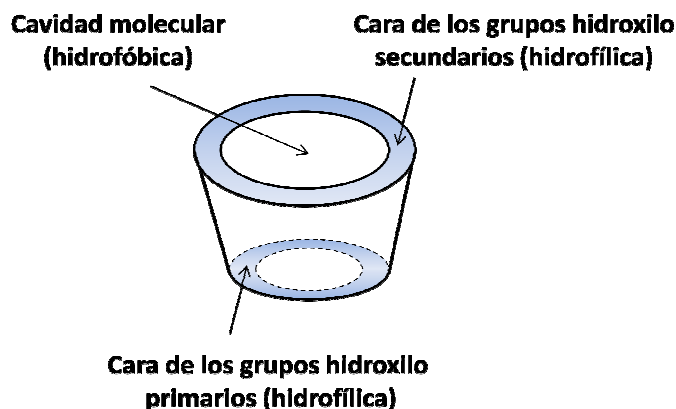


Figura 1.10. Representación de una ciclodextrina donde se observa la disposición de los grupos hidroxilo.

Frente a otras moléculas de estructura similar, que también son capaces de albergar una molécula huésped en su cavidad interior, las CDs presentan una serie de ventajas. Son fácilmente disponibles en grandes cantidades y con una pureza muy elevada, y su toxicidad es baja [Martín 2004]. Además pueden ser funcionalizadas [Easton 1999] por una amplia variedad de métodos sintéticos. No obstante, las propiedades de la CD varían si se modifica su superficie.

El esqueleto polimérico típico que se utiliza junto con las CDs para la formación del pseudopolirrotaxano está formado por dos extremos hidrofílicos y un centro hidrofóbico. Cuando estas especies y las CDs se disuelven en un disolvente polar, la parte hidrofóbica de la especie se introduce en el interior de la CD, mientras que las partes hidrofílicas permanecen fuera para formar complejo de inclusión [Huang 2005].

La especie polimérica empleada, como ya se ha comentado anteriormente, es el copolímero tribloque de estructura (PEO)-b-(PPO)-b-(PEO), de modo que los extremos de PEO son hidrofílicos, mientras que el bloque central de PPO es hidrofóbico. Una vez formado complejo de inclusión, las β -CDs quedarán incluidas en el bloque central de PPO, mientras que los extremos de PEO quedarán libres de CDs. La selectividad de la β -CD con el bloque de PPO ha sido confirmada en varios trabajos de Harada *et al* con complejos basados en cadenas poliméricas de PEO y PPO con β -CD [Harada 1994b, Harada 1995], así como en trabajos de Topchieva *et al.*, con la síntesis de complejos a partir de copolímeros tribloque y β -CD [Topchieva 1993, 1994].

1.5. FORMACIÓN DE LOS PSEUDOPOLIRROTAXANOS

No existe una teoría universal que pueda explicar la formación de pseudopolirrotaxanos [Wenz 2006], pues las fuerzas responsables de la formación del complejo de inclusión pueden ser diversas, como interacciones hidrofóbicas y de tipo van der Waals entre la superficie interna de la ciclodextrina y los sitios hidrofóbicos del huésped, interacciones dipolo-dipolo y transferencias de carga.

No obstante, para que la síntesis de pseudopolirrotaxanos se lleve a cabo con éxito deben cumplirse una serie de requisitos. Por ejemplo, es necesario que el eje de la

molécula huésped forme un eje estable cuando forme complejo de inclusión con la ciclodextrina [Wenz 2006]. Además, el disolvente no debería causar disociación del complejo formado, por lo que como la formación de estos complejos suele estar gobernada por efectos hidrofóbicos, sólo serían aplicables disolventes polares como el agua.

La formación de estos complejos de inclusión está controlada por factores termodinámicos y cinéticos. El proceso generalmente requiere una entalpía de enlace altamente negativa, mientras que la entropía más bien favorece la descomplejación [Wenz 2006 y 2009]. En cuanto a la velocidad de formación, es mayor para aquellos complejos con un polímero de menor peso molecular, pues la cantidad de grupos terminales disminuye conforme aumenta el peso molecular.

Por otro lado, también hay que tener presentes consideraciones estéricas en la formación del complejo de inclusión. El huésped debe tener un diámetro menor que el diámetro mínimo que permita la formación del complejo axial, pues si fuese mayor no podría penetrar en la cavidad de la ciclodextrina. Pero tampoco puede ser demasiado pequeño, ya que pasaría de un lado a otro de la cavidad con facilidad y no podría formarse el complejo.

1.6. OBJETIVOS

Los objetivos fundamentales de este trabajo pueden dividirse en dos grandes bloques:

- i) Síntesis y caracterización de pseudopolirrotaxanos basados en los copolímeros tribloque PEO-b-PPO-b-PEO, y β -ciclodextrinas.
- ii) Estudio de los efectos de estos pseudopolirrotaxanos como nanorrefuerzos en matrices termoestables de DGEBA.

En primer lugar se sintetizan dos pseudopolirrotaxanos basados en dos copolímeros de PEO-b-PPO-b-PEO donde se varía el coeficiente EO/PO (copolímeros tribloque L61 y L64) y β -ciclodextrinas. También se sintetizan complejos basados en estos

pseudopolirrotaxanos con brazos de polimetilmetacrilato terminales. Una vez sintetizados todos los complejos, se caracterizan mediante diversas técnicas: Resonancia Magnética Nuclear de Protón, Difracción de Rayos X, Espectroscopía de Infrarrojo, y Análisis Termogravimétrico, y se tratará de confirmar la formación de nanoestructuras supramoleculares cristalinas en diferentes disolventes.

Tras la síntesis y caracterización se evalúan los efectos de los complejos en la matriz epoxídica. Para ello se llevan a cabo las siguientes tareas:

- a) Preparación de las dispersiones en DGEBA de los copolímeros tribloque libres y de sus correspondientes pseudopolirrotaxanos a diferentes concentraciones (1,2, 5,8% y 11,4% (p/p)).
- b) Evaluación de la homogeneidad de las dispersiones mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
- c) Curado de las dispersiones con MDA y preparación de las probetas para el Análisis Termo-Mecánico Dinámico (DMTA).
- d) Evaluación de las temperaturas de transición vítrea de las muestras curadas con MDA mediante DSC.
- e) Análisis morfológico de las superficies de fractura mediante Microscopía Electrónica de Barrido.
- f) Determinación de las propiedades mecánicas mediante DMTA.

Capítulo 2: Materiales y Técnicas

En este capítulo se van a presentar en primer lugar todos los materiales utilizados, es decir, la resina, el agente de curado y los materiales empleados en la síntesis de los pseudopolirrotaxanos. A continuación, se describirán de manera resumida las diferentes técnicas empleadas (Resonancia Magnética Nuclear, Difracción de Rayos X, Espectroscopía de Infrarrojo, Calorimetría Diferencial de Barrido, Análisis Termogravimétrico, Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis Termo-mecánico-dinámico), así como las condiciones bajo las cuales se realizan los ensayos, cuyos resultados se mostrarán en los próximos capítulos.

2.1. MATERIALES EMPLEADOS

2.1.1. DIGLICIDILETER DE BISFENOL A (DGEBA)

La resina epoxi empleada en este trabajo es el Diglicidiléter de Bisfenol A (DGEBA), de fórmula empírica $C_{21}H_{24}O_4$ y suministrada por *Sigma-Aldrich*. Su peso molecular promedio en número es de $M_n = 377\text{ g/mol}$ (Peso equivalente de 188,5 g/equivalente epoxi). Tiene un aspecto líquido viscoso a temperatura ambiente y es transparente.

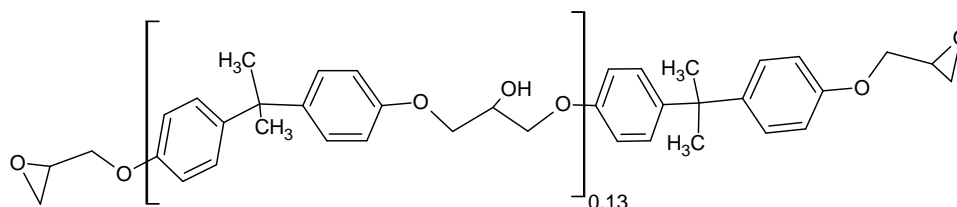


Figura 2.1. Estructura química del DGEBA utilizado en este trabajo.

2.1.2. AGENTE DE CURADO: 4,4' METILENDIANILINA (MDA)

En un primer lugar se pretendió utilizar como agente de curado de la resina epoxi la m-Xilendiamina (m-XDA), pero después de ensayos preliminares, se comprobó que el material presentaba heterogeneidades. Por ello, finalmente se eligió como agente de curado la 4,4' Metilendianilina (MDA). La MDA ya ha sido ampliamente utilizada como agente de curado en resinas epoxi en trabajos previos de *Guo et al.* [Guo 2002 y

2003], y Larrañaga et al. [Larrañaga 2005, 2006, 2007]. Es suministrada por Sigma-Aldrich. Su peso molecular es de 198,27 g/mol (Peso equivalente de 49,5675 g/equivalente amina), y su aspecto a temperatura ambiente es el de un sólido de color amarillo pálido.

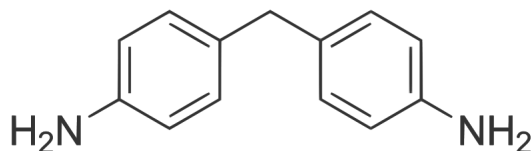


Figura 2.2. Estructura química de la MDA.

2.1.3. MATERIALES EMPLEADOS EN LA SÍNTESIS DE LOS PSEUDOPOLIRROTAXANOS

2.1.3.1. β -Ciclodextrina (β -CD)

La β -CD es un oligosacárido cíclico de forma troncocónica que está constituido por 7 unidades de glucopiranososa, unidas por enlaces α (1 \rightarrow 4) glucosídicos [Bender 1978]. Su estructura típica se muestra en la **figura 2.3**:

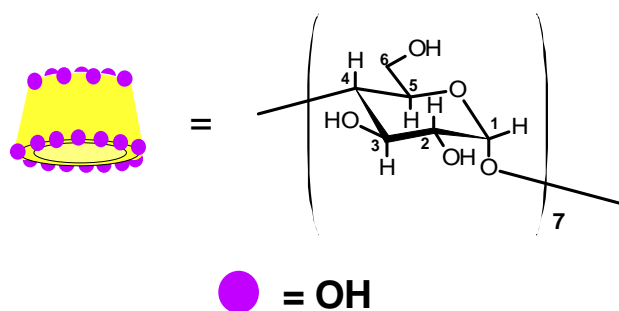


Figura 2.3. Estructura de la β -CD.

La β -CD utilizada es suministrada por Wacker Química Ibérica. Tiene un peso molecular de 1135 g/mol y una densidad de 0,523 g/cm³. Su solubilidad en agua a temperatura ambiente es de 1,85 g/100 mL de agua [Martín 2004]. Su punto de fusión es de 255-265°C y su aspecto a temperatura ambiente es el de un sólido de color blanco.

2.1.3.2. Copolímeros Tribloque (PEO-b-PPO-b-PEO)

Los copolímeros tribloque utilizados en el presente trabajo están constituidos por una cadena central de poli (óxido de propileno) (PPO) y dos cadenas laterales de poli (óxido de etileno) (PEO) a ambos extremos. Son también conocidos con el nombre comercial de Pluronic®. La estructura típica de estos copolímeros puede observarse en la siguiente figura:

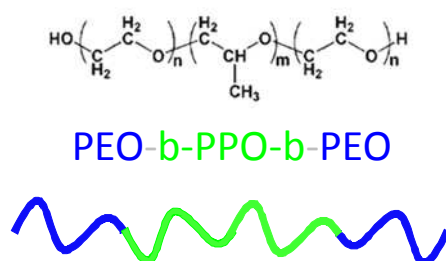


Figura 2.4 Estructura del PEO-b-PPO-b-PEO.

En particular, los copolímeros tribloque usados son dos: los conocidos comercialmente como Pluronic® L61 y L64. Ambos son suministrados por *Sigma-Aldrich* y a temperatura ambiente son líquidos y transparentes. En la **tabla 2.1.**, se presentan sus distintas características y pesos moleculares:

Tabla 2.1. Tabla que contiene las características más importantes de los copolímeros tribloque utilizados.

Copolímero tribloque	Mn (g/mol)	m	n	Fórmula
L61	~ 2000	32	4	(PEO) ₂ -b-(PPO) ₃₂ -b-(PEO) ₂
L64	~ 2900	32	24	(PEO) ₁₂ -b-(PPO) ₃₂ -b-(PEO) ₁₂

2.1.3.3. Metilmetacrilato (MMA)

El metilmetacrilato (MMA) es un compuesto químico de fórmula $C_5H_8O_2$ y peso molecular 100,121 g/mol. Es suministrado por *Sigma-Aldrich* y tiene un aspecto de líquido incoloro a temperatura ambiente. Es un buen agente compatibilizante de las resinas epoxídicas. Por tanto, se van a añadir brazos de metil metacrilato a ambos

extremos de los pseudopolirrotaxanos, con el fin de mejorar su dispersibilidad en el DGEBA.

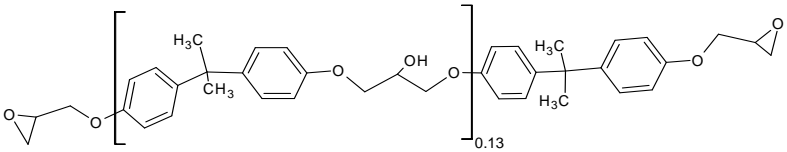
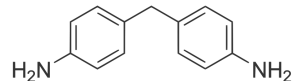
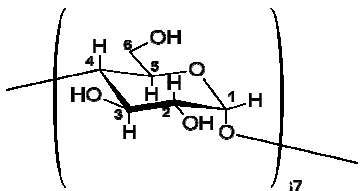
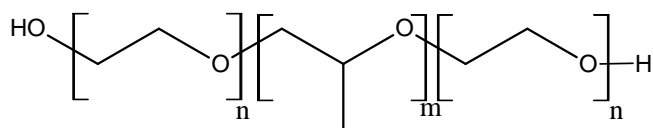
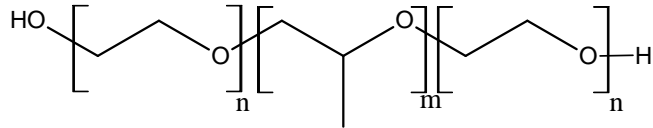
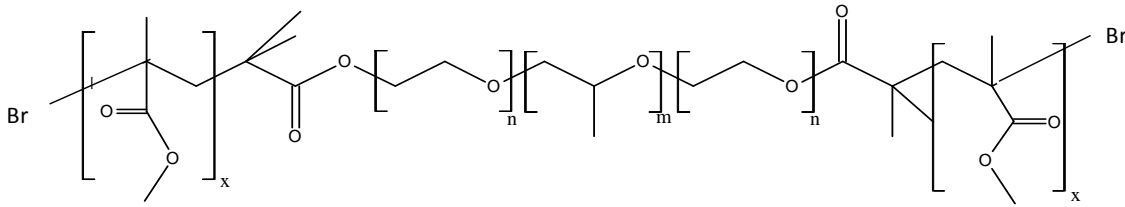
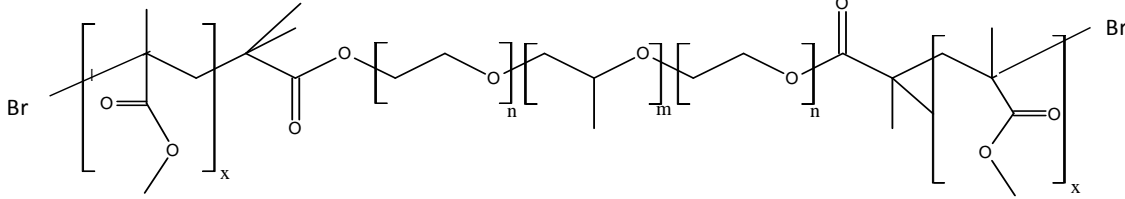
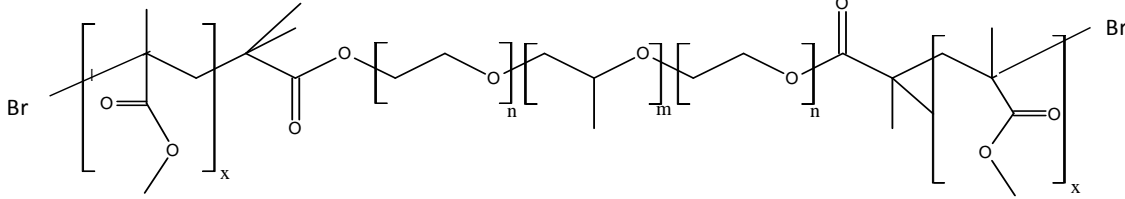
La composición aproximada de los complejos con polimetilmetacrilato se presenta en la **tabla 2.2.:**

Tabla 2.2. *Composiciones finales aproximadas de los PPRs basados en Pluronic y modificados con polimetilmetacrilato, obtenidas en el análisis de RMN-¹H.*

MMA-PPR-Pluronic	Fórmula
MMA13 PPRL61	(MMA) ₁₃ -(PEO) ₂ -b-(PPO) ₃₂ -b-(PEO) ₂ -(MMA) ₁₃
MMA14 PPRL61	(MMA) ₁₄ -(PEO) ₂ -b-(PPO) ₃₂ -b-(PEO) ₂ -(MMA) ₁₄
MMA13 PPRL64	(MMA) ₁₃ -(PEO) ₁₂ -b-(PPO) ₃₂ -b-(PEO) ₁₂ -(MMA) ₁₃

En la **tabla 2.3.** se recoge a modo de resumen las estructuras químicas de todos los materiales empleados en la preparación de los nanocomposites:

Tabla 2.3. Estructuras químicas de todos los diferentes materiales empleados.

Material	Estructura química	n	m	x
DGEBA		-	-	-
MDA		-	-	-
β -CD		-	-	-
L61		2	32	-
L64		12	32	-
MMA13 PPRL61		2	32	13
MMA14 PPRL61		2	32	14
MMA13 PPRL64		12	32	13

2.2. TÉCNICAS EMPLEADAS

2.2.1. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Mediante esta técnica se van a caracterizar los pseudopolirrotaxanos basados en los copolímeros tribloque L61 y L64 respectivamente y en la β -CD, y los pseudopolirrotaxanos con cadenas terminales de polimetilmetacrilato, determinándose su estequiometría y composición por RMN de protón (^1H -RMN). La resonancia magnética nuclear se basa en la interacción de la radiación electromagnética con los espines de los núcleos atómicos [González 2003].

Los espectros de ^1H -RMN son registrados en un *Bruker Avance DPX 500 MHz*, a temperatura ambiente y usando como disolvente DMSO- d_6 . Todas las señales son referenciadas a la señal del disolvente que aparece a 2.50 ppm.

2.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Esta técnica se utiliza con el fin de confirmar la formación de los complejos de inclusión entre los copolímeros tribloque y la β -CD. También se ha caracterizado la β -CD. El espectro de Rayos X viene determinado por una serie de picos, cuya posición depende del átomo y de los orbitales electrónicos implicados, y su intensidad, de la cantidad de átomos emisores [González 2003].

El difractómetro usado es un *Panalytical x'Pert*. Las muestras se acomodan de manera compacta en la cavidad del portamuestras de aluminio. En el caso de las muestras difíciles de compactar se utiliza un aglutinante no cristalino para que la muestra quede fijada. Los espectrogramas son registrados utilizando radiación $\text{Cu} - K\alpha$ con una longitud de onda de 0,154 nm. El voltaje empleado es de 40KV y la intensidad de 40mA. La velocidad de barrido es de 0,020°/s.

2.2.3. ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Esta técnica se utiliza para caracterizar los pseudopolirrotaxanos, así como la β -CD y los copolímeros tribloque L61 y L64 en los que están basados. Consiste en irradiar la muestra con un haz de luz de longitud de onda infrarroja, que corresponde con las frecuencias de vibración de los diferentes tipos de enlaces de las moléculas [Sierra 2010].

El equipo utilizado es un espectrómetro *Perkin-Elmer Spectrum GX*. Se emplea la espectroscopía infrarroja en el rango medio (m-FTIR), que abarca el espectro de longitudes de onda que van desde 4000 a 400 cm^{-1} , debido a que en él se encuentran las longitudes de onda que corresponden a las vibraciones fundamentales de los enlaces químicos. Los espectros se registran con una resolución de 4 cm^{-1} y una acumulación de 10 espectros.

En el caso de los copolímeros tribloque L61 y L64 que se encuentran en estado líquido, se prepararan dos pastillas de 100 *mg* de bromuro potásico (compuesto iónico invisible a la radiación infrarroja) entre las cuales se introduce la muestra. Para los pseudopolirrotaxanos y la β -CD que son sólidos se prepara una pastilla de 200 *mg* de bromuro potásico con un 0,2% en peso de la sustancia a caracterizar.

2.2.4. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Esta técnica es empleada con el objetivo de determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) y la variación de la capacidad calorífica a presión constante (ΔC_p) ligada a la transición. Se estudia en primer lugar la homogeneidad de todas las dispersiones de los copolímeros tribloque y sus complejos de inclusión en DGEBA, para comprobar que a nivel macroscópico presentan un aspecto uniforme. Posteriormente se estudian los curados isoterms de las mismas dispersiones en DGEBA con la amina MDA, y también se analizan las muestras por DSC una vez han sido curadas en la estufa. Esta técnica se basa en la medida de la diferencia de flujo de calor entre la muestra y un material de referencia [Skoog 2008] en función del tiempo o de la temperatura, bajo un programa concreto de temperatura en atmósfera controlada.

Los equipos utilizados respectivamente son un *Mettler Toledo DSC-822*, que al estar equipado con un sistema de refrigeración de nitrógeno líquido permite realizar barridos a más bajas temperaturas y un *Perkin-Elmer Pyris Diamond*. Las medidas se realizan en atmósfera de nitrógeno y se emplean cápsulas de aluminio selladas con una capacidad de 40 μL en cuyo interior se sitúan las muestras con un peso entre 8 y 15 *mg*. La referencia consiste en una cápsula de aluminio sellada y vacía.

En cuanto a las condiciones empleadas en cada tipo de ensayo, para la homogeneidad se llevan a cabo dos barridos de -120°C hasta 90°C a 10°C/min. En el caso de los curados isoterms se realiza un isoterma a 90°C durante 300 min, seguido de dos barridos dinámicos de 50°C a 250°C a 10°C/min. Y para las muestras curadas previamente en la estufa durante 5 horas a 90°C y 3 horas a 140°C se efectúan dos barridos desde 50°C hasta 220°C a 10°C/min. Las T_g se determinan en el segundo barrido térmico, tomando como criterio el punto medio de la transición, es decir, el valor de la T_g coincidirá con la altura media del incremento de la capacidad calorífica.

2.2.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Mediante esta técnica se va a estudiar la estabilidad térmica de todos los pseudopolirrotaxanos sintetizados. Se pretende así confirmar que las temperaturas de curado y post-curado utilizadas para las resinas epoxi donde son dispersados son las adecuadas, de modo que el pseudopolirrotaxano mantenga su integridad estructural en todo momento. Se basa en determinar la pérdida o ganancia de masa de una muestra (sometida a un programa de calentamiento determinado) en función de la temperatura [*Sierra 2010*].

Los termogramas se obtienen mediante una termobalanza *Perkin-Elmer Pyris Diamond*. Los ensayos se realizan llenando una cápsula con cantidades comprendidas entre los 6 y 10 *mg* y consisten en un isoterma previo de 50°C durante 5 minutos seguido de un barrido dinámico desde 50°C hasta 800°C a razón de 10°C/min. Todos los ensayos son realizados en condiciones oxidativas.

2.2.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Esta técnica se emplea con dos objetivos. Uno de ellos es el análisis microestructural de la superficie de fractura de todas las muestras curadas. Y el otro es estudiar la cristalización de los pseudopolirrotaxanos y de los complejos con cadenas de polimetilmetacrilato sobre dos superficies determinadas: mica y grafito pirolítico altamente orientado (*Highly Orientated Pyrolytic Graphite*, HOPG). En el microscopio electrónico de barrido, la imagen se construye aprovechando la emisión de electrones secundarios de la muestra al incidir sobre ella un haz de electrones de alta energía [Hernández 2002].

Se utiliza un equipo *Philips XL30*, con un voltaje de aceleración de 15KV. La preparación de las muestras curadas se lleva a cabo fracturándolas criogénicamente. En cuanto al estudio de la cristalización de todos los pseudopolirrotaxanos, se preparan dispersiones al 1% en peso en tres disolventes distintos: Acetona, Cloroformo y Tolueno. Después se añaden una o dos gotas de estas dispersiones sobre superficies de mica y HOPG y se someten a vacío a 25°C durante 30 minutos para eliminar cualquier traza de disolvente. Posteriormente en ambos casos se recubren todas las muestras con una fina capa de oro para mejorar la conductividad.

2.2.7. ANÁLISIS TERMO-MECÁNICO DINÁMICO (DMTA)

Esta técnica se utiliza para estudiar las propiedades viscoelásticas de las probetas correspondientes a las dispersiones de los copolímeros tribloque L61 y L64 y los pseudopolirrotaxanos en DGEBA curadas con MDA. También se obtiene la temperatura de transición vítrea T_g . Consiste en la aplicación de una tensión oscilatoria a la muestra bajo un programa de temperatura controlada, que permite la monitorización del comportamiento visco-elástico de la muestra en función de la temperatura [Hamerton 1996].

Las propiedades mecano-dinámicas de un material visco-elástico se pueden describir mediante el módulo dinámico complejo E^* :

$$E^*(\omega, T) = E'(\omega, T) + iE''(\omega, T)$$

donde E' es el módulo de almacenamiento o módulo de Young, que representa la energía de deformación que es capaz de almacenar el cuerpo deformado, y E'' es el módulo de pérdidas, que indica la capacidad del material para disipar energía en forma de calor [Scheirs 2000]. Los tres módulos (E^* , E' y E'') dependen de la frecuencia y de la temperatura. El llamado factor de pérdidas relaciona los módulos E' y E'' :

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'}$$

En la **figura 2.7.** se representa la curva correspondiente a la variación de E' frente a la temperatura. En ella se distinguen varias regiones. Para temperaturas suficientemente bajas ($T < T_g$), en la región vítrea, el módulo resulta prácticamente constante. Aumentando la temperatura, en la denominada región de transición vítrea, aparece un intervalo en el que el módulo cae abruptamente. Por último, para temperaturas suficientemente altas ($T > T_g$) se alcanza la región elastomérica, en la que el módulo vuelve a ser constante.

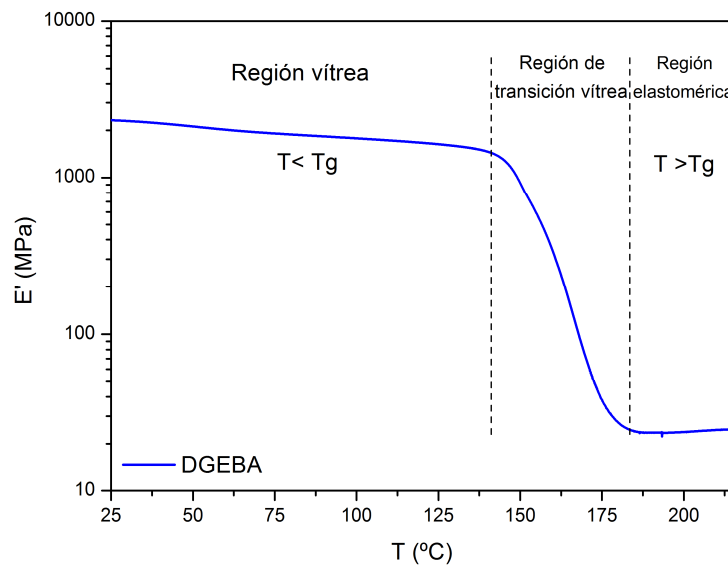


Figura 2.7. Representación de las diferentes regiones de la curva E' frente a la temperatura correspondiente al DGEBA curado con MDA.

El equipo empleado para realizar este tipo de ensayo es un **DMA Q800** de **TA Instrument**, que proporciona los valores de E' , E'' y $\tan\delta$. El modo utilizado es *single cantilever*, y la geometría de las probetas es rectangular con aproximadamente 35 mm de largo, 10 mm de ancho y 2 mm de espesor. Las medidas se realizaron a una

frecuencia de 1 Hz, realizando un barrido de 20°C hasta 220°C a 1°C/min. La fuerza del torque empleado es de 1,1 N·m y el coeficiente de Poisson ν de 0,4 [Pascault 2002].

El molde utilizado para preparar las probetas de DMTA se muestra en la **figura 2.8**. Está constituido por 3 placas de acero que se unen por medio de 10 tornillos que las atraviesan. La placa central está formada por cuatro carriles, cada uno de ellos con una longitud de 65 mm, una anchura de 10 mm y un espesor de 2,10 mm. Antes de su utilización, es necesario tratar el molde con un agente desmoldeante, denominado Frekote NC-44 debido a la alta capacidad de adhesión que presentan las resinas epoxi.

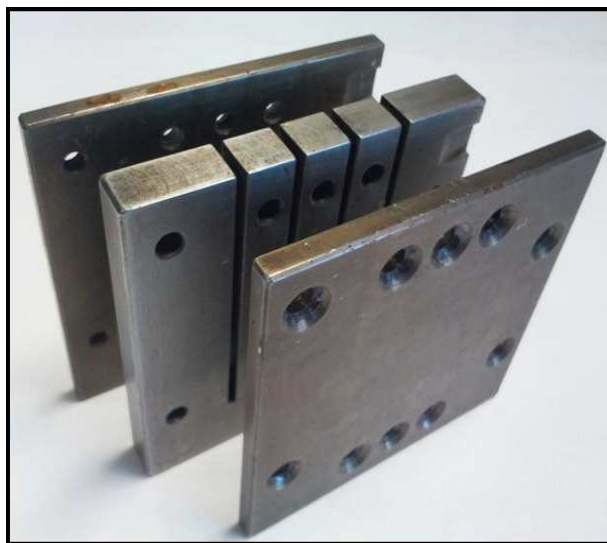


Figura 2.8. Molde utilizado para preparar las probetas de DMTA.

Capítulo 3: Síntesis y Caracterización de Pseudopolirrotaxanos

En este capítulo se va a describir la síntesis de los pseudopolirrotaxanos basados en los copolímeros tribloque de poli (óxido de etileno)-b-poli (óxido de propileno)-b-poli (óxido de etileno) (PEO-b-PPO-b-PEO) y β -CD. Posteriormente se expondrán los resultados de su caracterización mediante diferentes técnicas (Resonancia Magnética Nuclear, Difracción de Rayos X, Espectroscopía de Infrarrojo y Análisis Termogravimétrico). Para finalizar el capítulo, se estudiará la formación de estructuras supramoleculares en los complejos de inclusión sintetizados.

3.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PSEUDO-POLIRROTAXANOS BASADOS EN COPOLÍMEROS TRIBLOQUE (PEO-PPO-PEO) Y β -CD.

3.1.1. SÍNTESIS DE LOS PSEUDOPOLIRROTAXANOS BASADOS EN COPOLÍMEROS TRIBLOQUE PEO-PPO-PEO Y β -CD.

La síntesis de los pseudopolirrotaxanos basados en los copolímeros tribloque (PEO)-b-(PPO)-b-(PEO) con la β -CD, se realiza en base al procedimiento descrito en la literatura [Huang 2008, Qin 2010, Tsai 2010].

Tabla 3.1. Características más importantes de los copolímeros tribloque empleados.

Copolímero tribloque	Mn (g/mol)	m	n	Fórmula	Estado
L61	~ 2000	32	4	(PEO) ₂ -b-(PPO) ₃₂ -b-(PEO) ₂	Líquido
L64	~ 2900	32	24	(PEO) ₁₂ -b-(PPO) ₃₂ -b-(PEO) ₁₂	Líquido

A continuación se explica de manera general el procedimiento para la síntesis del copolímero tribloque L61 (se procede igual en el caso del L64):

La síntesis se realiza a temperatura ambiente. Sobre una disolución acuosa saturada de β -CD (6.3 g, 5.6 mmol), se añade gota a gota el copolímero L61 (3 g, 1.5 mmol). La disolución transparente comienza a volverse turbia al cabo de unos minutos, y posteriormente se pasa a observar una suspensión blanca, que indica la formación del complejo. Se deja agitando 24 horas. Después se centrifuga la mezcla. El sólido obtenido se lava varias veces con agua (7 x 80 mL) para eliminar toda la ciclodextrina

que no haya formado complejo. Finalmente se liofiliza el sólido y se obtienen 1.74 g de un sólido de color blanco.

En la **figura 3.1.** se representa un esquema de la síntesis de un pseudopolirrotaxano basado en PEO-PPO-PEO con las β -CD.

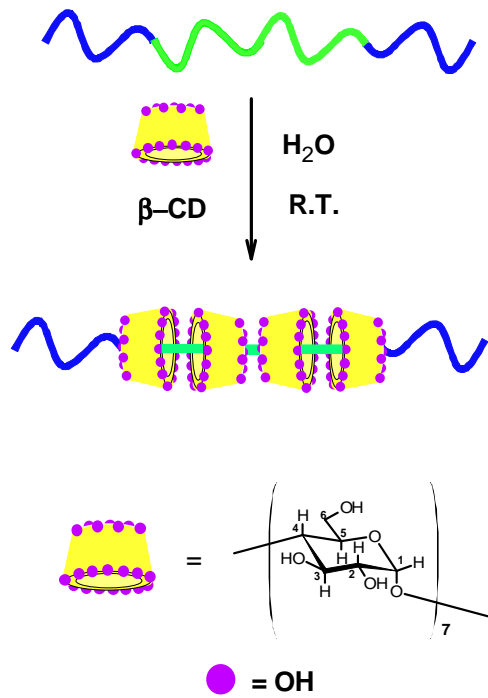


Figura 3.1. Esquema que muestra la síntesis de un pseudopolirrotaxano basado en el copolímero tribloque PEO-PPO-PEO y la β -CD.

Las cantidades utilizadas en cada una de las síntesis se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 3.2. Tabla que contiene las cantidades utilizadas en la síntesis de los pseudopolirrotaxanos.

Copolímero Tribloque	M _n Pluronic® (g/mol)	Fórmula	Copolímero Tribloque	β -CD	Tiempo agitación	PPR-Plur
L61	~ 2000	(PEO) ₂ -b-(PPO) ₃₂ -b-(PEO) ₂	3.0 g	6.31 g	24 h	1.74 g
			1.5 mmol	5.6 mmol		
L64	~ 2900	(PEO) ₁₂ -b-(PPO) ₃₂ -b-(PEO) ₁₂	3.1 g	7.5 g	24 h	5.80 g
			1.069 mmol	6.61 mmol		

El tiempo de agitación de la disolución necesario para que las CDs formen complejo con los copolímeros tribloque disminuye conforme menor es la longitud de los bloques laterales de PEO [Huang 2008]. El bloque lateral de PEO, tiene carácter hidrofílico, y conforme aumenta la longitud del mismo, hace que el complejo de inclusión que se esté formando pueda ser cada vez más soluble en agua [Topchieva 1994]. Es por eso que para preparar los complejos de los copolímeros L61 y L64, sólo se necesita agitar la disolución unas 24 horas, ya que al cabo de una media hora de agitación, aparece un precipitado blanco, que indica que se ha formado el complejo. En cambio, se ha observado que para el copolímero F127 de fórmula molecular $(\text{PEO})_{107}\text{-b-(PPO)}_{70}\text{-b-(PEO)}_{107}$, se requiere un tiempo de agitación de la disolución de una semana, pues la cinética de complejación es más lenta [Sánchez 2013].

3.1.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS PSEUDOPOLIRROTAXANOS SINTETIZADOS BASADOS EN LOS COPOLÍMEROS TRIBLOQUE PEO-PPO-PEO Y β -CD

La caracterización de los pseudopolirrotaxanos sintetizados se lleva a cabo mediante cuatro técnicas diferentes: Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN- ^1H), Difracción de Rayos X (DRX), Infrarrojo (FTIR) y Análisis Termogravimétrico (TGA).

a) Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN- ^1H)

Con el fin de caracterizar los pseudopolirrotaxanos L61 y L64, se realizan espectros de RMN- ^1H en un *Bruker Avance DPX 500 MHz*, usando como disolvente dimetil sulfóxido (DMSO) a temperatura ambiente. Todas las señales se referencian a la señal del disolvente, la cual aparece a 2.50 ppm. La **figura 3.2**, muestra un espectro típico de RMN- ^1H para un pseudopolirrotaxano basado en Pluronic y β -Ciclodextrina:

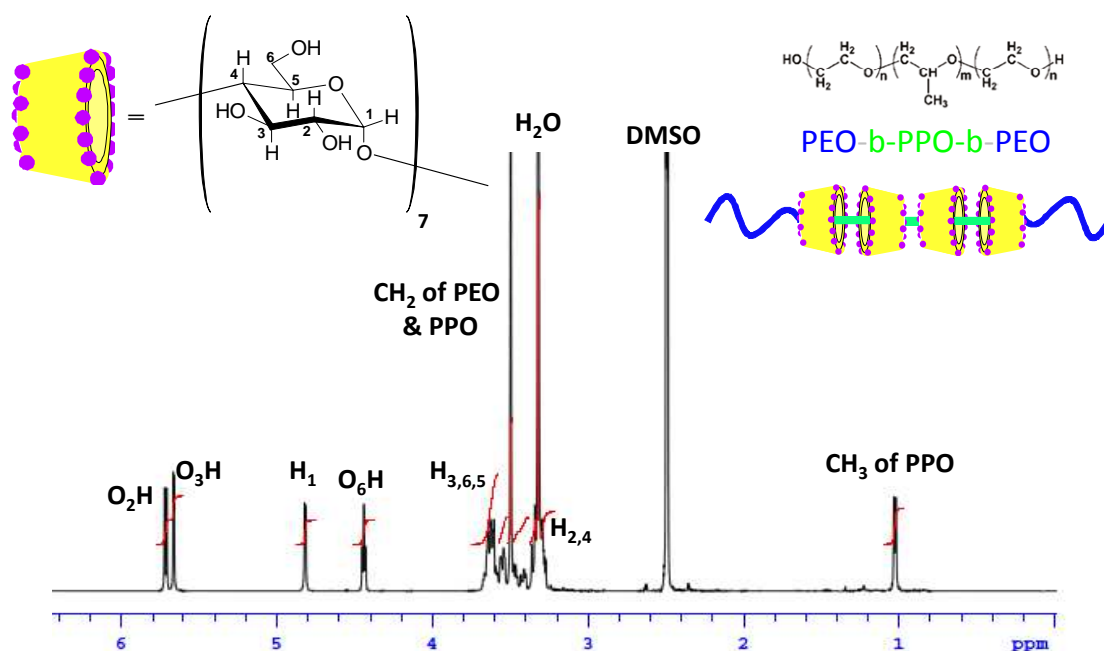


Figura 3.2. RMN- ^1H en DMSO del pseudopolirrotaxano basado en PEO-PPO-PEO y β -CD.

Las señales más importantes de cada uno de los pseudopolirrotaxanos sintetizados, se presentan a continuación:

PPR-L61 (DMSO-6d, 500MHz): δ 5.72 (d, 1H x 7, O(2)H de α -CD), 5.66 (s, 1H x 7, O(3)H de α -CD), 4.82 (s, 1H x 7, C(1)H de α -CD), 4.44 (s, 1H x 7, O(6)H de α -CD), 3.62 (s, 1H x 7, C(3)H de α -CD), 3.60 (s, 1H x 7, C(6)H de α -CD), 3.56 (s, 1H x 7, C(5)H de α -CD), 3.50 (s, 7H x 32, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ de PEO y $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ de PPO), 3.48 (s, 1H x 7, C(2)H de α -CD), 3.33 (s, H_2O), 3.30 (s, 1H x 7, C(4)H de α -CD), 1.05 (s, 3H x 32, CH_3 de PPO).

PPR-L64 (DMSO-6d, 500MHz): δ 5.72 (d, 1H x 7, O(2)H de α -CD), 5.66 (s, 1H x 7, O(3)H de α -CD), 4.82 (s, 1H x 7, C(1)H de α -CD), 4.44 (s, 1H x 7, O(6)H de α -CD), 3.62 (s, 1H x 7, C(3)H de α -CD), 3.60 (s, 1H x 7, C(6)H de α -CD), 3.56 (s, 1H x 7, C(5)H de α -CD), 3.50 (s, 7H x 32, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ de PEO y $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ de PPO), 3.48 (s, 1H x 7, C(2)H de α -CD), 3.33 (s, H_2O), 3.30 (s, 1H x 7, C(4)H de α -CD), 1.04 (s, 3H x 32, CH_3 de PPO).

Con el fin de determinar la estequiometría del complejo, se compara la señal del hidrógeno del C(1) de la β -CD con la señal de los grupos metilo del bloque central de PPO [Harada 1995]. En la **tabla 3.3**, se muestran los resultados obtenidos:

Tabla 3.3. Resultados obtenidos por RMN- ^1H para los pseudopolirrotaxanos basados en los copolímeros tribloque L61 y L64 respectivamente y β -CD.

PPR	M_n (g/mol) ^a	Fórmula	CDs por cadena	Coverage (%) ^b	M_n (g/mol) ^c	PO:CD
L61	~ 2000	(PEO) ₂ -b-(PPO) ₃₂ -b-(PEO) ₂	12	75	15620	2,67
L64	~ 2900	(PEO) ₁₂ -b-(PPO) ₃₂ -b-(PEO) ₁₂	14	85	18790	2,29

a. Peso molecular promedio en número del copolímero tribloque (M_n). **b.** Porcentaje de CDs por cadena polimérica de PPO, basado en el cálculo teórico de que en una CD caben dos unidades repetitivas de óxido de propileno (PO). **c.** Peso molecular promedio en número del complejo (M_n) según los cálculos de RMN- ^1H .

En los complejos de los copolímeros L61 y L64, que tienen el mismo número de unidades repetitivas en el bloque central de PPO, los bloques laterales de PEO los que juegan un papel importante en la estabilidad de la estructura cristalina de los complejos [Topchieva 1993 y 1994]. Se observa que en el PPRL64 hay más CDs por bloque de PPO con respecto al PPRL61. Este complejo tiene bloques de PEO más cortos, por lo que las CDs se pueden descomplejar más fácilmente que para el PPRL64, que presenta bloques de PEO más largos. El papel que juegan los bloques laterales de PEO, es descrito por Topchieva *et al.* [Topchieva 1993 y 1994], mediante un modelo que explica la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo primarios de las CDs que se encuentran en el bloque central de PPO y los bloques laterales de PEO. Luego la generación de contactos intermoleculares adicionales mejora la estabilidad de los complejos. No obstante, este modelo supone que las CDs en el bloque central de PPO tienen una disposición cabeza-cola/cabeza-cola, como se expone en la **figura 3.3**:

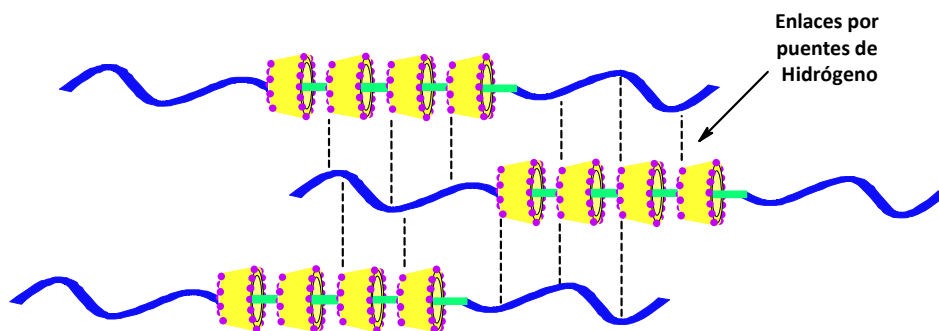


Figura 3.3. Modelo propuesto por Topchieva [Topchieva 1993 y 1994], donde se explica el papel ejercido por los bloques laterales de PEO en la estabilización de los complejos de inclusión de los copolímeros tribloque con las β -Ciclodextrinas.

Se ha visto que en complejos de inclusión de PEO y α -CD, las CDs presentan una orientación cabeza-cola/cola-cabeza [Harada 1996], pues así la formación de enlaces de hidrógeno es máxima entre CDs adyacentes y les confiere a los complejos la estabilidad termodinámica necesaria [Wenz 2006]. Del mismo modo, para los complejos de inclusión de copolímeros tribloque, es comúnmente aceptado que las CDs en el bloque central de PPO presentan también una orientación cabeza-cola/cola-cabeza [Tsai 2010]. Por lo tanto, el modelo propuesto por Topchieva *et al.*, no es completamente válido. Se propone entonces un nuevo modelo que tiene en cuenta la cristalización producida entre los bloques laterales de PEO entre cada complejo de inclusión para generar bajo determinadas condiciones unas estructuras supramoleculares conocidas como nanoplaquetas [Huang 2008, Tsai 2010, Wang 2011]. Estas nanoplaquetas evitarían la descomplejación de las CDs en el bloque central de PPO, como se explicará más adelante.

Para confirmar que las CDs se encuentran en el bloque central de PPO, ya que por la técnica de RMN de protón no se puede determinar, se realiza un RMN bidimensional NOESY en dimetilsulfóxido (DMSO) de los PPRs basados en los copolímeros tribloque. Se busca la interacción de los grupos metilo del bloque central de PPO con los hidrógenos 3 y 5 de la β -CD, pero las señales de los grupos metileno de los bloques de PEO y PPO aparecen muy solapadas, lo que dificulta bastante su interpretación.

Por lo tanto, está claramente justificado y estudiado, que las CDs estén en el bloque central de PPO, en base a la bibliografía consultada [Fujita 1999, Qin 2010, Tsai 2010], en la que se confirma a través de diversas técnicas que en este tipo de complejos de inclusión las β -CD se encuentran en el bloque central de PPO y no en los bloques laterales de PEO. Además, en trabajos similares de Harada *et al*, realizados en PPRs basados en PEO y PPO respectivamente [Harada 1994, 1995], se confirma que la cadena de PEO en cualquier peso molecular, no rellena bien el interior de la β -CD, pues esta cadena es demasiado fina para que se ajuste bien en el interior de la cavidad de la β -CD. En cambio, la cadena de PPO posee un grupo metilo que hace que su sección transversal sea más grande, ajustándose mejor en el interior de la cavidad de la β -CD.

b) Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)

Mediante esta técnica se pretende confirmar la formación de los complejos de inclusión basados en los copolímeros tribloque y las β -CD. Los difractogramas se realizan en un ***Panalytical x'Pert*** utilizando radiación $Cu - k\alpha$ con una longitud de onda de 0,154 nm. La velocidad de barrido es de 0,020°/s, el voltaje 40 kV y la intensidad 40 mA.

Los difractogramas de la β -CD y sus correspondientes PPRs basados en los copolímeros L61 y L64 se muestran en la **figura 3.4**. Para la β -CD, los picos principales de difracción aparecen a 9,63, 11,09, 12,97, 13,55, 18,29, 18,89 y 24,21° de 2θ , y la cristalización que adquiere es de tipo jaula [Harada 1993b, McMullan 1973]. Los PPRs por su parte, presentan dos picos muy intensos de difracción alrededor de 11,55 y 17,64°. Estos picos indican que efectivamente se está formando complejo de inclusión, adquiriendo una estructura de cristalización de tipo canal [Qin 2010, Wang 2010]. Además aparece un tercer pico a 23,5° debido a la cristalización del bloque de PEO [Wang 2010], de manera que a mayor longitud del bloque de PEO, más intenso es el pico. La aparición de este pico confirma que la CD debe encontrarse sobre el bloque de PPO y no sobre los de PEO [Huang 2008].

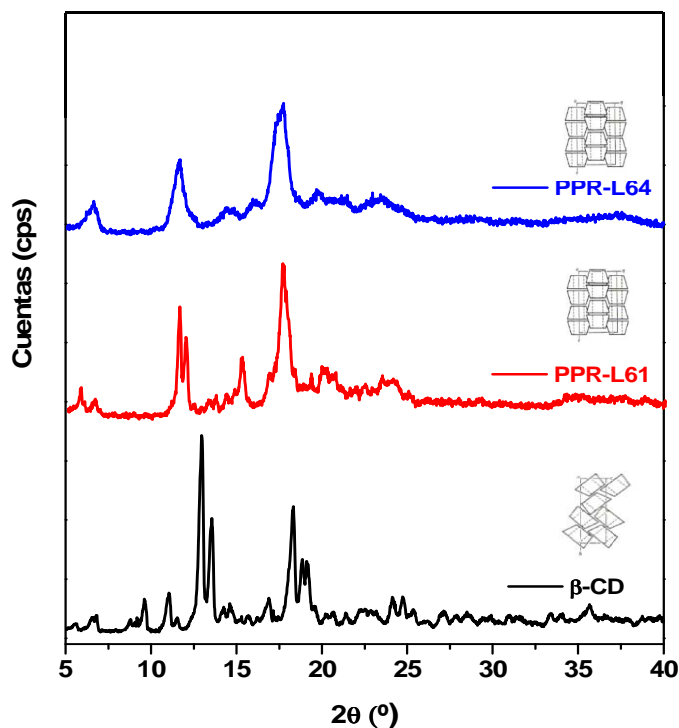


Figura 3.4. Difractogramas de Rayos X de la β -CD, así como de los pseudopolirrotaxanos basados en los copolímeros tribloque L61 y L64.

c) Caracterización por Infrarrojo (FT-IR)

Se caracterizan mediante FTIR en el rango medio los PPRs, así como la β -CD y los copolímeros L61 y L64 de los que proceden. El espectrómetro utilizado es un **Perkin-Elmer Spectrum GX**. Se utilizan pastillas de bromuro potásico y se acumulan 10 espectros con una resolución de 4 cm^{-1} .

Mediante infrarrojos sólo va a ser posible determinar la composición del PPR de manera cualitativa, ya que las bandas de los grupos metileno del PEO y PPO y la de la β -CD aparecen solapadas.

El espectrograma correspondiente a la β -CD se muestra en la **figura 3.5**:

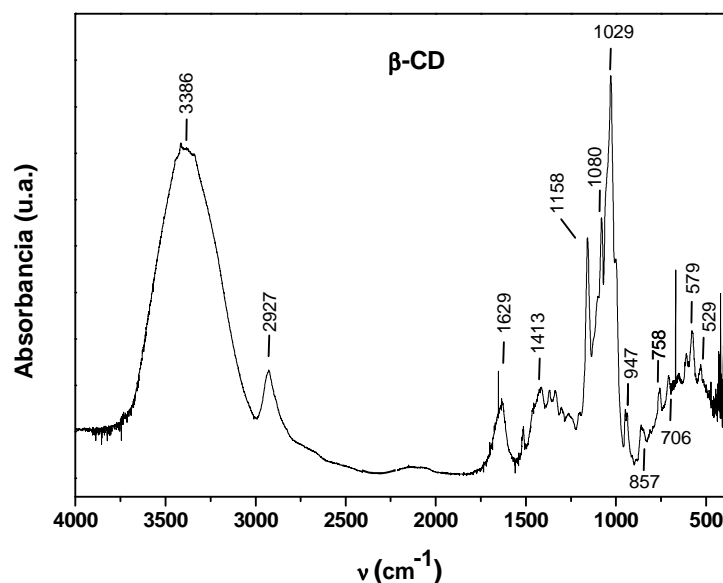


Figura 3.5. Espectrograma *m*-FTIR de la β-CD.

A continuación se analizan las bandas más destacadas que se obtienen en la figura anterior. La banda centrada en 3386 cm^{-1} está asociada a las tensiones simétricas y asimétricas del enlace OH de los grupos hidroxilo presentes en la ciclodextrina, así como al agua absorbida por el KBr [González 2008]. La banda que aparece en 2927 cm^{-1} tiene que ver con las tensiones de los CH₂ de las ciclodextrinas [Araki 2006]. La banda centrada en 1629 cm^{-1} se asigna a la tensión del enlace C-O glucosídico de la CD. Las bandas comprendidas en la región entre 1500 y 1200 cm^{-1} se asignan a las flexiones de los grupos C-H y O-H en el plano de las ciclodextrinas. La banda en 1158 cm^{-1} se puede asociar a la flexión O-H de la ciclodextrina o a la tensión C-O de la ciclodextrina. Seguidamente aparecen dos bandas en 1080 y 1029 cm^{-1} que pueden asignarse a las tensiones C-C o C-O de la ciclodextrina. Por último, las bandas comprendidas entre 947 y 529 cm^{-1} corresponden al modo vibracional del anillo de glucopiranososa de la ciclodextrina. En la **tabla 3.3.** se recogen a modo de resumen las señales más importantes de la β-CD:

Tabla 3.3. Tabla con las señales más importantes en la región media de FTIR para la β -CD.

Banda (cm^{-1})	Asignación
3386	Tensión simétrica y asimétrica de O-H de la ciclodextrina
2927	Tensión de los CH_2 de la ciclodextrina
1629	Tensión C-O glucosídico de la CD
1452	Deformación C-H de la ciclodextrina
1413	Deformación CH_2
1240	Deformación C-O
1158	Deformación O-H. Solapa con la tensión O-H [Araki 2006]
1080, 1029	Tensión C-C. Solapa con la tensión C-O [Araki 2006]
947-529	Vibración del anillo de la ciclodextrina
857	Vibración del C_1 de la ciclodextrina

En la **figura 3.6.** se muestra el espectro de infrarrojo en la región media comprendida entre 1400 y 900 cm^{-1} del copolímero tribloque L64. El copolímero L61 presenta un aspecto muy similar. El intervalo entre 1400 y 900 cm^{-1} es el que tiene un mayor interés para los copolímeros tribloque sin CDs, pues es ahí donde se estudian los cambios conformacionales del copolímero debidos a la temperatura, concentración o disolución en agua [Guo 1999, Su 2002a y 2002b].

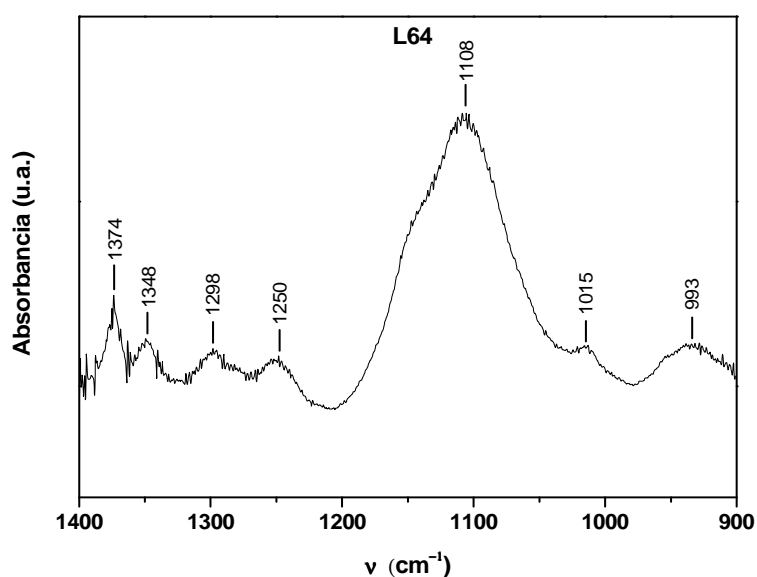


Figura 3.6. Espectrograma *m*-FTIR del copolímero L64 en el rango comprendido entre 1400 y 900 cm^{-1} .

En la **tabla 3.4**, se recogen las señales más importantes para los copolímeros L61 y L64. A continuación se detallan las bandas asignadas al copolímero L64. La banda centrada a 1374 cm^{-1} , puede asociarse a la deformación simétrica del grupo metilo del bloque de PPO. Las bandas centradas en 1348 y 1298 cm^{-1} corresponden respectivamente a las flexiones asimétricas y simétricas fuera del plano de todos los grupos metileno del copolímero. La banda que aparece a 1250 cm^{-1} se asigna a la flexión simétrica fuera del plano de los grupos metileno del bloque de PEO. A 1108 cm^{-1} , la banda está asociada a la tensión de enlace C-O-C. La banda centrada en 1015 cm^{-1} está relacionada con las flexiones asimétricas en el plano del grupo metileno del bloque de PPO. Finalmente la banda que aparece a 933 cm^{-1} se asocia tanto a la tensión de los enlaces C-O-C, como a la flexión asimétrica en el plano de todos los grupos metileno del copolímero. Como resumen, se recogen en la tabla 3.4 las señales más importantes para los copolímeros tribloque L61 y L64:

Tabla 3.4. *Tabla con las señales más importantes en la región media de FTIR para los copolímeros tribloque L61 y L64.*

Banda (cm^{-1})		Asignación
L61	L64	
1375	1374	Deformación simétrica de CH_3 del bloque de PPO
1346	1348	Flexión asimétrica fuera del plano de CH_2 de todo el copolímero
1297	1298	Flexión simétrica fuera del plano de CH_2 de todo el copolímero
1256	1250	Flexión simétrica fuera del plano de CH_2 del bloque de PEO
1107	1108	Tensión C-O-C
1012	1015	Flexión asimétrica en el plano de CH_2 del bloque de PPO
938	933	Tensión C-O-C y flexión asimétrica en el plano de CH_2 de todo el copolímero

La **figura 3.7**, muestra el espectro de infrarrojo en el rango medio correspondiente al pseudopolirrotaxano basado en el copolímero L64 comparándolo con la β -CD. Como puede observarse, apenas hay diferencia entre ambos espectros. Eso es debido a que las señales más importantes del copolímero tribloque asignadas a los bloques laterales de PEO, los cuales se encuentran libres de CDs, están solapadas con las señales de la CD, por lo que no se aprecia alguna diferencia entre ambos espectros.

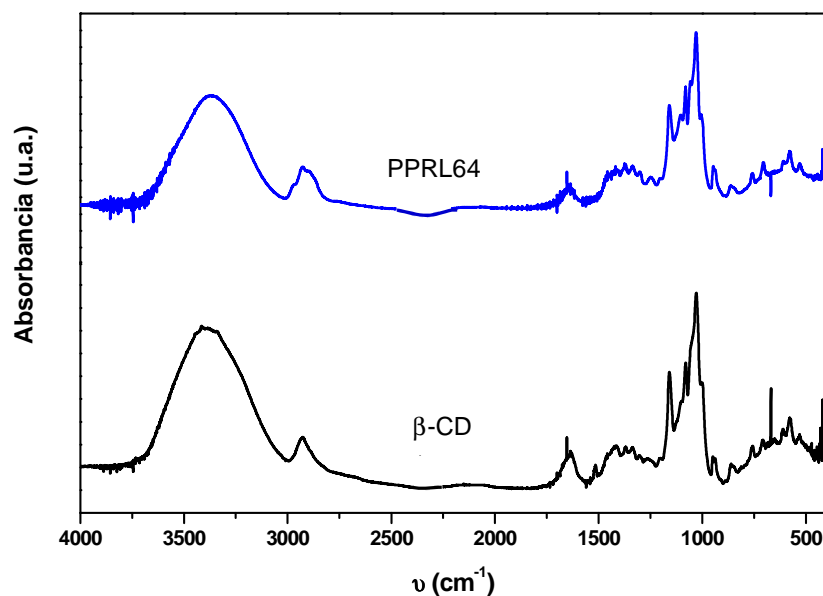


Figura 3.7. Espectro de *m*-FTIR del PPRL64 y la β -CD.

d) Caracterización por Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se emplea esta técnica para estudiar la estabilidad térmica de todos los PPRs. También se usa de manera indirecta para detectar las estructuras cristalinas supramoleculares. Se utiliza la termobalanza *Perkin-Elmer Pyris Diamond*. Tras un isoterma a 50°C durante 5 minutos, se realiza un barrido dinámico desde 50 hasta 800°C a una velocidad de 10°C/min. Todos los ensayos fueron realizados en condiciones oxidativas.

En la **figura 3.8.** se muestra el termograma de la β -CD y su correspondiente derivada.

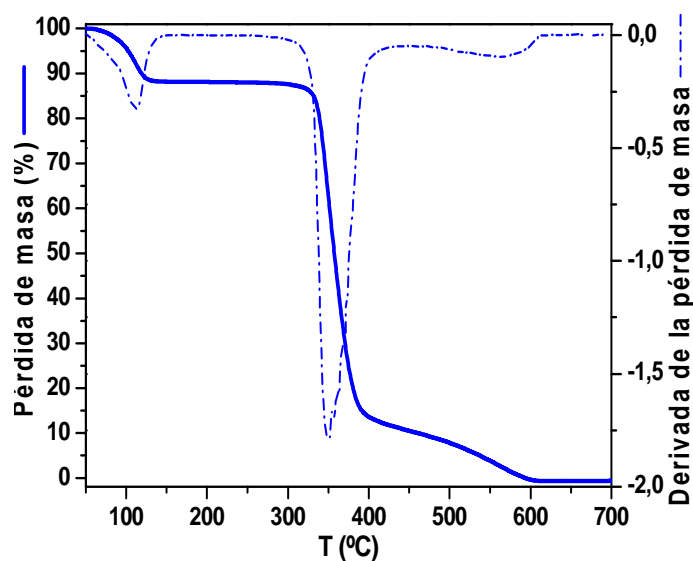


Figura 3.8. Termograma de la β -CD con su correspondiente derivada.

Como se puede ver, a 50°C el peso disminuye lentamente en un 10% debido a la pérdida del agua de hidratación que contiene la ciclodextrina. A partir de 280°C se produce un rápido decrecimiento en el peso, que corresponde con la descomposición de la β -CD. El máximo de esta descomposición se alcanza a una temperatura de 350°C. Tras esta transición, que finaliza a 437°C, el residuo seco remanente es del 11,2%. Finalmente, el residuo termina descomponiéndose de manera completa a 623°C.

Las **figuras 3.9.** y **3.10.** presentan los termogramas de los pseudopolirrotaxanos basados en los copolímeros tribloque L61 y L64 así como sus derivadas correspondientes. Estas curvas muestran dos transiciones significativas asociadas a la degradación de la β -CD y del copolímero tribloque respectivamente, para los rangos de temperatura comprendidos entre 272-310°C y 310-430°C aproximadamente [Lazzara 2008, Yang 2009].

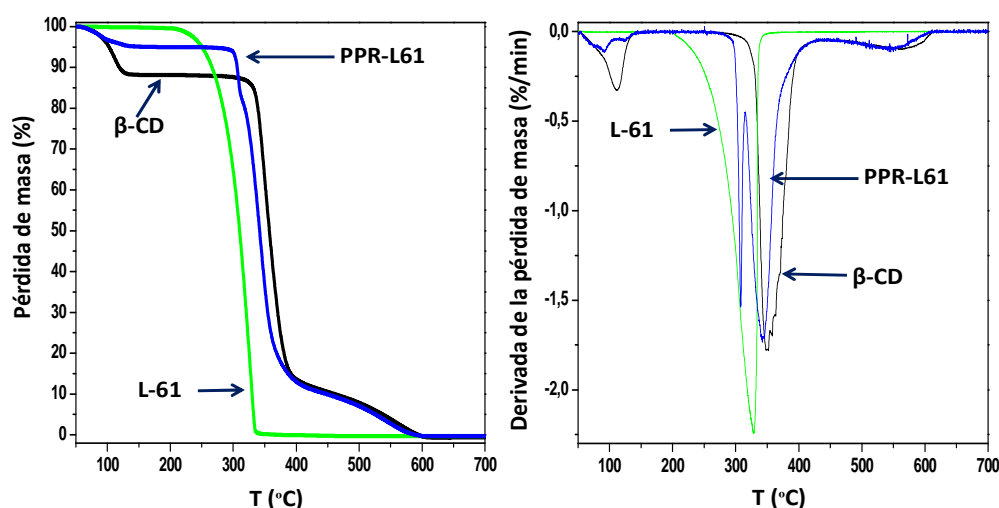


Figura 3.9. Termogramas (izquierda) con su correspondientes derivadas (derecha), de la β -CD, del copolímero tribloque L61 y de su pseudopolirrotaxano.

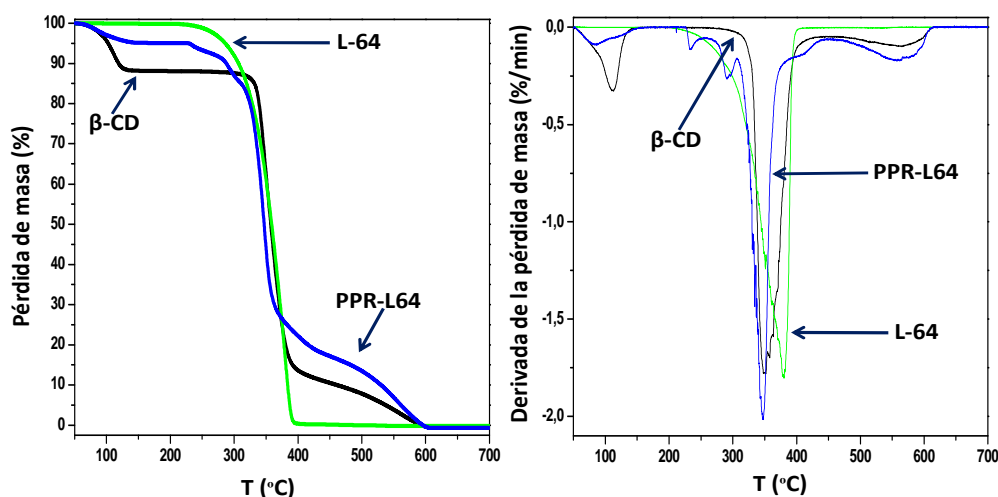


Figura 3.10. Termogramas (izquierda) con su correspondientes derivadas (derecha), de la β -CD, del copolímero tribloque L64 y de su pseudopolirrotaxano.

Las temperaturas iniciales y finales de descomposición de la β -CD, de los copolímeros tribloque L61 y L64 y de sus pseudopolirrotaxanos correspondientes, así como los porcentajes de pérdida a la temperatura final se muestran en la **tabla 3.5**:

Tabla 3.5. Tabla que recoge las temperaturas iniciales y finales de descomposición así como el porcentaje de pérdida a la temperatura final de descomposición para todas las muestras analizadas.

Muestra	T _{inicio} (°C)	T _{final} (°C)	%
β -CD	279	437	11.2
L61	200	354	0.14
PPRL61	272	434	10.6
L64	210	415	0.24
PPRL64	265	441	17.7

Como se puede observar, para los pseudopolirrotaxanos sintetizados a partir de los copolímeros tribloque L61 y L64, la presencia de las ciclodextrinas estabiliza a estos copolímeros, siendo más acusado el efecto con L61. *Topchieva et al* [*Topchieva 1993 y 1994*], en estudios por DSC de varios pseudopolirrotaxanos basados en β -CD y copolímeros tribloque indica que los bloques de PEO influyen en la estabilidad de las estructuras cristalinas que se generen en estos complejos, pues estos bloques forman enlaces de hidrógeno con los grupos hidroxilo primarios de las CDs (ver **figura 3.3**).

Estas interacciones adicionales hacen mejorar la estabilidad de los complejos [Topchieva 1993 y 1994].

También se ha observado que ambos pseudopolirrotaxanos degradan antes que la β -CD. Este retraso se da igualmente en complejos de inclusión basados en copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO con CDs modificadas superficialmente con grupos hidroxipropilo [Lazzara 2008].

3.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PSEUDO-POLIRROTAXANOS BASADOS EN COPOLÍMEROS TRIBLOQUE (PEO-PPO-PEO) CON BRAZOS DE POLIMETILMETACRILATO Y β -CD.

3.2.1. SÍNTESIS DE LOS PSEUDO-POLIRROTAXANOS BASADOS EN COPOLÍMEROS TRIBLOQUE PEO-PPO-PEO CON BRAZOS DE POLIMETILMETACRILATO Y β -CD.

Con el objetivo de mejorar la dispersabilidad en DGEBA de los complejos de inclusión basados en los copolímeros tribloque L61 y L64 y β -CD, se incorporan en los extremos brazos de polimetilmetacrilato (PMMA), pues es un buen agente compatibilizante de las resinas epoxídicas [Ritzenthaler 2002 y 2003, Rebizant 2003 y 2004]. Esta síntesis se lleva a cabo mediante polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP), en colaboración con la Dr. Sandra Muñoz del *Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros de Madrid* (ICTP-CSIC).

De todas las etapas de la que consta esta síntesis, sólo la formación de los pseudopolirrotaxanos a partir de los copolímeros tribloque con bromos terminales se desarrolló en nuestro laboratorio. Este procedimiento se explica a continuación para el copolímero tribloque L64 (se procede de igual manera en el caso del copolímero L61):

Se añade gota a gota el copolímero L64 con átomos de bromo terminales (3,11 g, 1,1 mmol) sobre una disolución acuosa saturada de β -CD (7,6 g, 6,7 mmol). Tras unos minutos, la disolución se enturbia y comienza a observarse una suspensión de color amarillo, lo que es indicativo de la formación del complejo. Su color amarillo es debido a la presencia de los átomos de bromo. Se deja agitando durante tres días y se centrifuga la mezcla. El sólido obtenido se lava varias veces con agua (20x100 ml) para eliminar

las ciclodextrinas que no hayan formado complejo. Por último se liofiliza y se obtienen 4,40 g de sólido.

En la **tabla 3.6.** se recogen las cantidades que finalmente se emplearon en cada una de las síntesis:

Tabla 3.6. Tabla con las cantidades utilizadas en la síntesis de los pseudopolirrotaxanos con brazos terminales de PMMA.

Copolímero Tribloque	M _n Pluronic® (g/mol)	Fórmula	Pluronic®-Br ₂	β-CD	Tiempo agitación	PPR
L61	~ 2000	(PEO) ₂ -b-(PPO) ₃₂ -b-(PEO) ₂	2.50 g 1.14 mmol	6.31 g 5.6 mmol	3 días	1.74 g
L64	~ 2900	(PEO) ₁₂ -b-(PPO) ₃₂ -b-(PEO) ₁₂	3.11 g 1.10 mmol	7.6 g 6.7 mmol	3 días	4.40 g

Se opta por utilizar estequiometrias similares a las utilizadas en las síntesis de los complejos de los copolímeros tribloque sin átomos de bromo terminales. El tiempo de agitación es bastante superior con el fin de asegurar que todas las CDs quedan incluidas en la cadena polimérica.

Una vez realizada la síntesis se obtienen tres pseudopolirrotaxanos con brazos terminales de PMMA, dos basados en el copolímero tribloque L61 y que se diferencian en su contenido en unidades de metilmetacrilato, y el otro basado en el copolímero tribloque L64.

3.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS PSEUDO-POLIRROTAXANOS BASADOS EN COPOLÍMEROS TRIBLOQUE PEO-PPO-PEO CON BRAZOS DE POLIMETILMETACRILATO Y β-CD.

La caracterización de los complejos de inclusión con brazos terminales de PMMA se centra en tres técnicas. En primer lugar se caracterizan los pseudopolirrotaxanos con átomos de bromo terminales mediante DRX y TGA. Finalizada la ATRP, se caracterizan los complejos con brazos de PMMA terminales mediante RMN-¹H.

a) Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)

Mediante esta técnica se pretende confirmar que la presencia de los átomos de bromo terminales presentes en el copolímero tribloque no afectan a la formación de los canales de inclusión presentes en los pseudopolirrotaxanos.

En la **figura 3.11.** se presentan los difractogramas de los pseudopolirrotaxanos liofilizados basados en copolímeros tribloque con extremos de átomos de bromo, comparándolos con los correspondientes pseudopolirrotaxanos con grupos hidroxilo terminales.

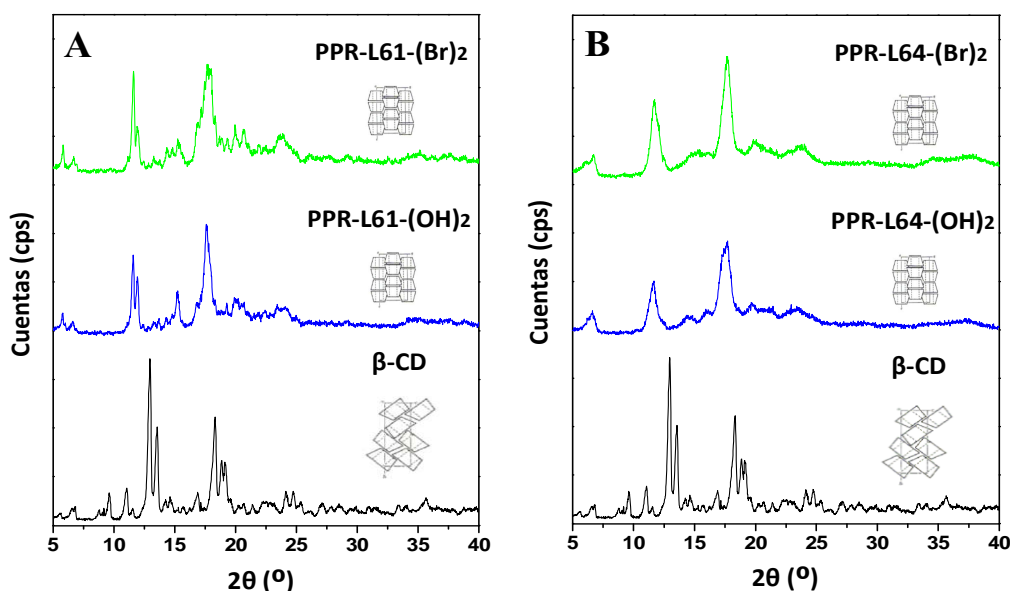


Figura 3.11. Difractogramas de Rayos X de la β -CD, de los pseudopolirrotaxanos basados en los copolímeros tribloque L61 (A) y L64 (B) con extremos de átomos de bromo, y de los pseudopolirrotaxanos con grupos hidroxilo terminales.

Para la β -CD, los principales picos aparecen a 9,63, 11,09, 12,97, 13,55, 18,89 y 24,21° de 2θ. La cristalización que adquiere la β -CD es de tipo jaula [Harada 1993b, McMullan 1973], pero ésta cambia cuando forma complejo de inclusión con los copolímeros tribloque L61 y L64, ya que se observan dos picos muy intensos de difracción a 11,55 y 17,67° aproximadamente, que son indicativos de que se está formando complejo de inclusión. La estructura de cristalización del complejo es de tipo canal [Qin 2010, Wang 2010]. Se observa un tercer pico alrededor de los 23,5° que está relacionado con la

cristalización del bloque de poli (óxido de etileno) (PEO) [Wang 2010], el cual es más intenso a medida que la longitud de los bloques de PEO aumenta.

En los difractogramas de los pseudopolirrotaxanos basados en el copolímero tribloque L61 observados en la **figura 3.10. A**, con grupos hidroxilo o con átomos de bromo terminales, no se aprecian diferencias significativas entre ambos. Se obtienen idénticos resultados con los complejos del copolímero L64 (ver **figura 3.10. B**).

b) Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN-¹H)

Con esta técnica se persigue determinar el número de unidades repetitivas de metilmetacrilato (MMA), así como el número de ciclodextrinas por cadena de copolímero tribloque. Los espectros de RMN-¹H de los pseudopolirrotaxanos basados en los copolímeros tribloque L61 y L64 con cadenas de PMMA terminales se realizan en un **Bruker Avance DPX 500 MHz**, utilizando como disolvente DMSO a temperatura ambiente. Todas las señales se referencian a la señal del disolvente, la cual aparece a 2,50 ppm. En la **figura 3.12.** se muestra un espectro típico de RMN-¹H para un pseudopolirrotaxano basado en un copolímero tribloque y β-Ciclodextrina, con brazos de PMMA terminales:

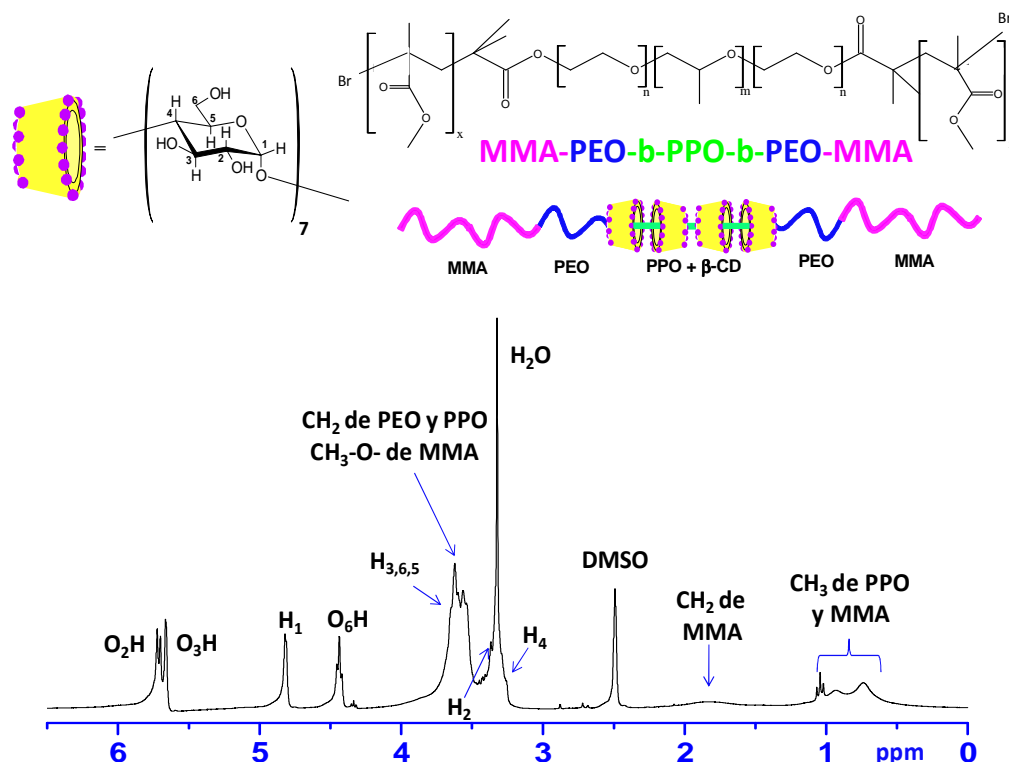


Figura 3.12. Espectro de RMN- ^1H en DMSO para el pseudopolirrotaxano basado en el copolímero tribloque L64 y β -CD con brazos de MMA terminales.

Las señales más importantes de cada uno de los pseudopolirrotaxanos se presentan a continuación:

$(\text{MMA})_x \text{PPRL61}$ (DMSO-6d, 500MHz): δ 5.72 (d, 1H x 7, O(2)H de β -CD), 5.66 (s, 1H x 7, O(3)H de β -CD), 4.82 (s, 1H x 7, C(1)H de α -CD), 4.44 (s, 1H x 7, O(6)H de β -CD), 3.62-3.60 (señal ancha, hidrógenos anoméricos de β -CD) 3.55 (señal ancha, hidrógenos de $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ de PEO y $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ de PPO e hidrógenos de $\text{CH}_3-\text{O}-$ de MMA), 3.37 (señal de baja intensidad, C(2)H de β -CD), 3.32 (s, H_2O), 3.25 (señal de baja intensidad, 1H x 7, C(4)H de β -CD), 1.82 (señal ancha, 2H x 1, $-\text{CH}_2-$ de MMA), 1.04 – 0.73 (m, 3H x 32 CH_3 de PPO + 3H x 2 CH_3 de MMA).

$(\text{MMA})_x \text{PPRL64}$ (DMSO-6d, 500MHz): δ 5.76 (d, 1H x 7, O(2)H de β -CD), 5.66 (s, 1H x 7, O(3)H de β -CD), 4.82 (s, 1H x 7, C(1)H de β -CD), 4.44 (s, 1H x 7, O(6)H de β -CD), 3.65-3.62 (señal ancha, hidrógenos anoméricos de β -CD), 3.56 (s, 7H x 32, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ de PEO y $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ de PPO e hidrógenos de $-\text{CH}_2-$ de MMA), 3.37 (señal de baja intensidad, C(2)H de β -CD), 3.32 (s, H_2O), 3.26 (s, 1H x 7, C(4)H de β -CD), 1.85 (señal

ancha, 2H x 1, -CH₂- de MMA), 1.04 – 0.75 (m, 3H x 32 CH₃ de PPO + 3H x 2 CH₃ de MMA).

Para obtener el número de unidades de MMA presentes en los pseudopolirrotaxanos sintetizados, se compara la señal de los grupos metileno del MMA con la señal de los grupos metilo del óxido de propileno (PO) y MMA [Mei 2010]. Una vez conocido el número de unidades de MMA, se compara la señal del hidrógeno del C(1) de la CD con la señal de los grupos metileno presentes en el MMA, para determinar el número de CDs por cadena [Wang 2011]. En la **tabla 3.8.** se muestran los resultados obtenidos:

Tabla 3.8. Resultados obtenidos por RMN-¹H para los pseudopolirrotaxanos con brazos de MMA terminales;

PPR	Fórmula	MMA por cadena ^a	x	CDs por cadena	Coverage (%) ^b	M _n (g/mol) ^c
L61	(MMA) _x -(PEO) ₂ -b-(PPO) ₃₂ -b-(PEO) ₂ - (MMA) _x	26	13	8	50	14062
L61	(MMA) _x -(PEO) ₂ -b-(PPO) ₃₂ -b-(PEO) ₂ - (MMA) _x	28	14	5	31	10890
L64	(MMA) _x -(PEO) ₁₂ -b-(PPO) ₃₂ -b-(PEO) ₁₂ - (MMA) _x	26	13	7	44	13828

a. Unidades totales de MMA por cadena de pseudopolirrotaxano (cada brazo contendrá la mitad de ellas). **b.** Porcentaje de CDs por cadena polimérica de PPO, basado en el cálculo teórico de que en una CD caben dos unidades repetitivas de óxido de propileno (PO). **c.** Peso molecular promedio en número del complejo (Mn) según los cálculos de RMN-¹H.

Tal y como se recoge en la tabla anterior, todos los pseudopolirrotaxanos contienen prácticamente las mismas unidades de MMA. La principal diferencia entre ellos se encuentra en la cantidad de CDs que poseen. Además, esta cantidad de CDs es bastante inferior a la de los mismos pseudopolirrotaxanos con grupos hidroxilo terminales. Esto puede ser debido a las condiciones empleadas en la síntesis de MMA, pues se utilizó como disolvente DMF a una temperatura de 90°C. Este disolvente rompe los enlaces de hidrógeno entre CDs adyacentes, provocando la descomplejación de las CDs. Si la velocidad de descomplejación es más lenta que la velocidad de adicción del monómero de MMA, será menor el número de CDs que se descomplejen.

3.3. FORMACIÓN DE ESTRUCTURAS SUPRAMOLECULARES DE PSEUDOPOLIRROTAXANOS BASADOS EN COPOLÍMEROS TRIBLOQUE PEO-PPO-PEO Y β -CD.

Los complejos de inclusión basados en poli (óxido de etileno)-b-poli (óxido de propileno)-b-poli (óxido de etileno) y β -CD tienen la posibilidad de autoasociarse bajo ciertas condiciones, a través del bloque central de PPO, donde están las CDs, generando así estructuras cristalinas supramoleculares conocidas como nanoplaquetas [Tsai 2010]. En la **figura 3.13**, se muestra un esquema de la formación de este tipo de estructuras:

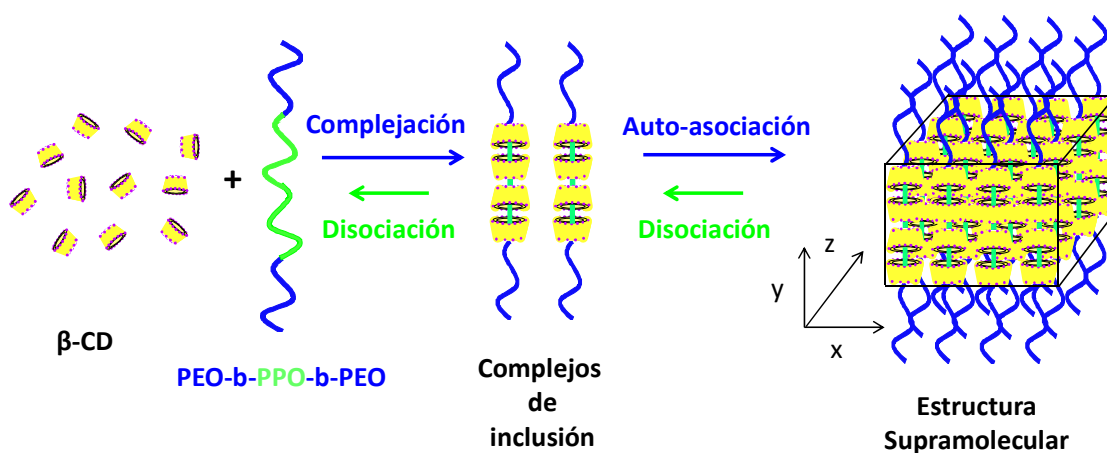


Figura 3.13. Esquema de las etapas seguidas en la formación de estructuras cristalinas supramoleculares.

La generación de nanoplaquetas depende de diversos factores, entre los que se encuentra la cristalización debida a la presencia de los bloques de PEO en los extremos de los complejos de inclusión. Cuanto mayor es la longitud de estos bloques, con mayor facilidad cristalizarán. Otro factor es la cantidad de CDs que quedan situadas en el bloque central de PPO [Tsai 2010]. La formación de las estructuras supramoleculares será más fácil si las CDs se encuentran cristalizadas en la típica estructura de canal, la cual se origina por la formación de enlaces de hidrógeno entre CDs adyacentes. Pero si estos enlaces se rompen, las CDs se dispersarán en el bloque central de PPO y se hará más difícil la generación de las nanoplaquetas.

En la literatura se recogen diversos estudios en los que ha sido posible la formación de estructuras supramoleculares a partir de una disolución acuosa y posterior eliminación del disolvente [Huang 2008, Tsai 2010].

En este apartado se estudia, por tanto, la formación de estas estructuras supramoleculares obtenidas por disolución y posterior eliminación del disolvente, para todos los pseudopolirrotaxanos sintetizados a partir de los copolímeros tribloque y β -CD. Los disolventes elegidos son acetona, cloroformo y tolueno, con parámetros de solubilidad (δ) de 20,3, 19,0 y 18,2 (MPa)^{1/2} respectivamente [Brandup 2004], ya que se busca que los disolventes tengan parámetros de solubilidad parecidos a los de la cadena de PEO (20,2 (MPa)^{1/2}) y la cadena de MMA (δ = 18,27 (MPa)^{1/2}) [Brandup 2004], para que sean completamente solubles en los disolventes. El análisis se realiza mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Para llevar a cabo el estudio, se preparan disoluciones al 1% (p/p) de los complejos en cloroformo, tolueno y acetona. Posteriormente se deposita entre una y dos gotas de cada disolución en dos sustratos de naturaleza diferente, mica de carácter hidrofílico y grafito pirolítico de alto ordenamiento (HOPG) de carácter hidrofóbico, con dimensiones de 0,5 cm x 0,5 cm. Después se elimina cualquier traza de disolvente mediante vacío. Finalmente se recubren los sustratos con oro para hacer la muestra conductora y que se pueda observar en el microscopio electrónico.

En la **figura 3.14**, se presentan las micrografías de SEM correspondientes al complejo basado en el copolímero L61 y β -CD. Se observan microestructuras muy definidas para los complejos disueltos en cloroformo y tolueno, apareciendo pequeños paralelepípedos que recuerdan a las nanoplaquetas de dimensiones entre 1,6x1,6 μ m y 1x1 μ m descritas en la literatura [Huang 2008, Tsai 2010], si bien las observadas en las micrografías son de dimensiones bastante inferiores. Sin embargo, la microestructura obtenida a partir de la disolución del complejo en cloroformo para el sustrato de HOPG tiene una estructura amorfa. Esta microestructura parece ser debida a que no se ha eliminado suficientemente bien el disolvente, pues presenta una entalpía de vaporización muy elevada. En el caso de los complejos disueltos en acetona, las estructuras observadas no son tan definidas como antes. En general, no se observan grandes diferencias entre las microestructuras obtenidas para ambos sustratos, por lo que la naturaleza hidrofílica o hidrofóbica del sustrato no influye en la agregación de las cadenas de pseudopolirrotaxanos a través del bloque de PPO que contiene las ciclodextrinas.

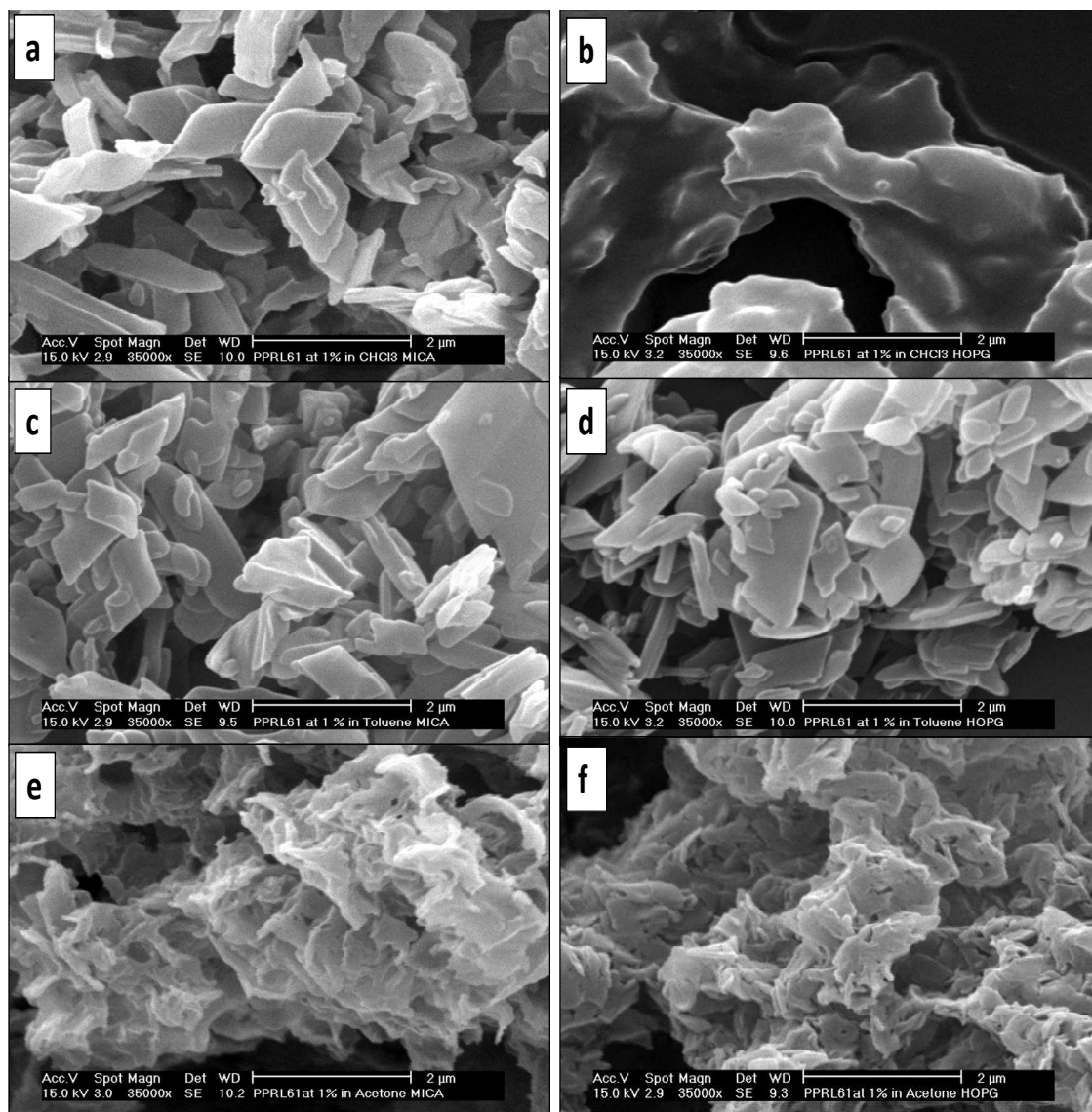


Figura 3.14. Micrografías de SEM correspondientes al complejo PPRL61 a partir de disoluciones de cloroformo, tolueno y acetona al 1% (p/p), depositado en sustrato de mica (a, c y e) y de grafito (b, d y f).

Las micrografías de SEM para el complejo basado en el copolímero L64 y β -CD se muestran en la **figura 3.15**. En general no se aprecian estructuras tan definidas como para el complejo basado en el copolímero L61. No se vuelven a observar diferencias significativas entre los sustratos de mica y HOPG, luego la naturaleza del sustrato no tiene ninguna influencia en cómo se agregan los complejos. Para el complejo disuelto en cloroformo (a y b en la figura), se aprecian estructuras amorfas, probablemente debidas a que no se ha eliminado bien el disolvente. Por su parte, el complejo disuelto en tolueno (c y d en la figura) da lugar en ambos sustratos a estructuras alveolares que

recuerdan a la piedra pómez. Por último en acetona, se aprecian láminas muy pequeñas y de espesor fino.

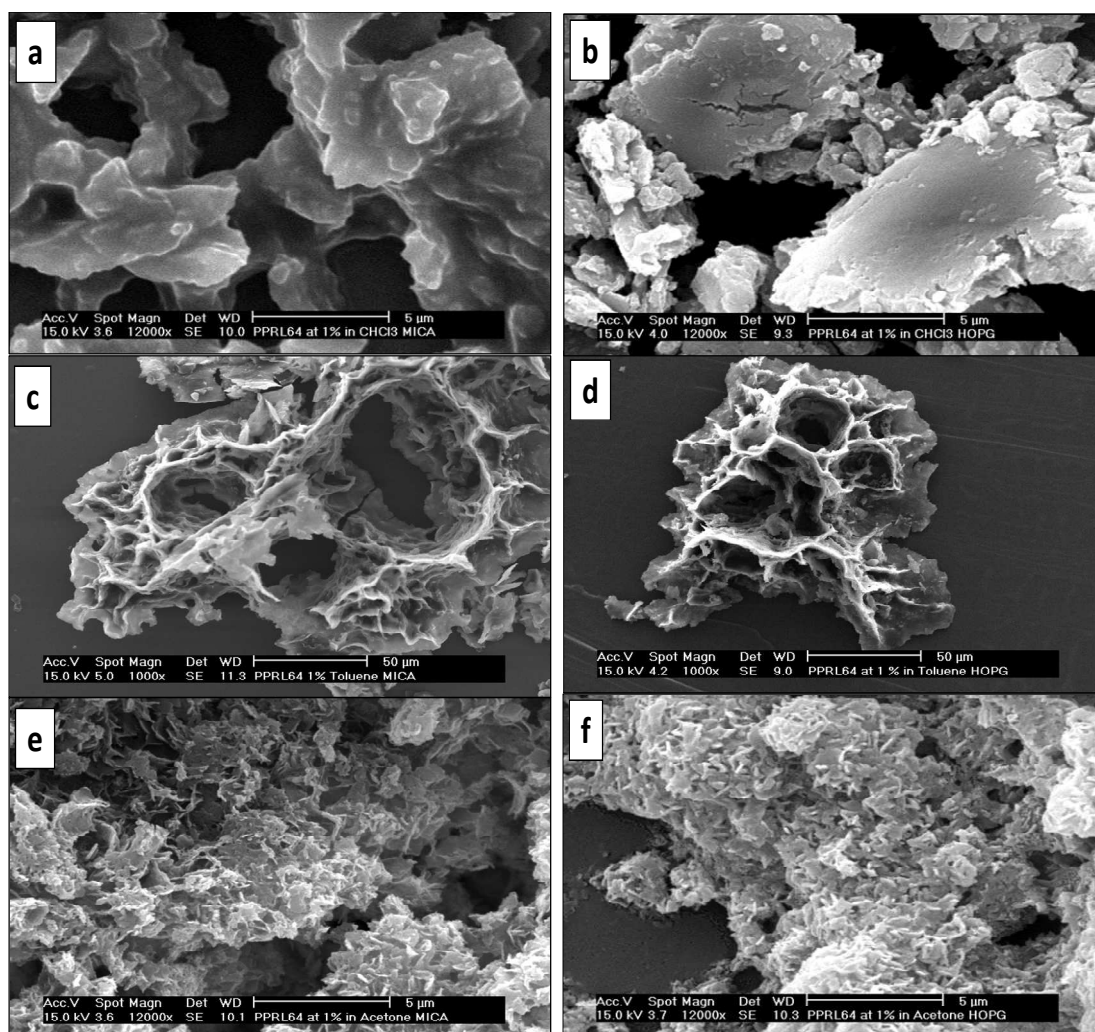


Figura 3.15. Micrografías de SEM correspondientes al complejo PPRL64 a partir de disoluciones de cloroformo, tolueno y acetona al 1% (p/p), depositado en sustrato de mica (a, c y e) y de grafito (b, d y f).

En el caso de los complejos con brazos de PMMA terminales, se utiliza el mismo método empleado en los pseudopolirotaxanos anteriores. Se preparan disoluciones al 1% (p/p) de los tres complejos en cloroformo y tolueno. No se preparan en acetona, ya que no se consiguen disolverse bien. Al igual que en los sistemas anteriores, no se aprecian diferencias significativas en las microestructuras obtenidas según la naturaleza hidrofílica o hidrofóbica del sustrato usado.

En la **figura 3.16.** se muestran las microestructuras correspondientes al MMA14-PPRL61. Se observan microestructuras con diferentes morfologías y muy parecidas a los paralelepípedos observados en los pseudopolirrotaxanos.

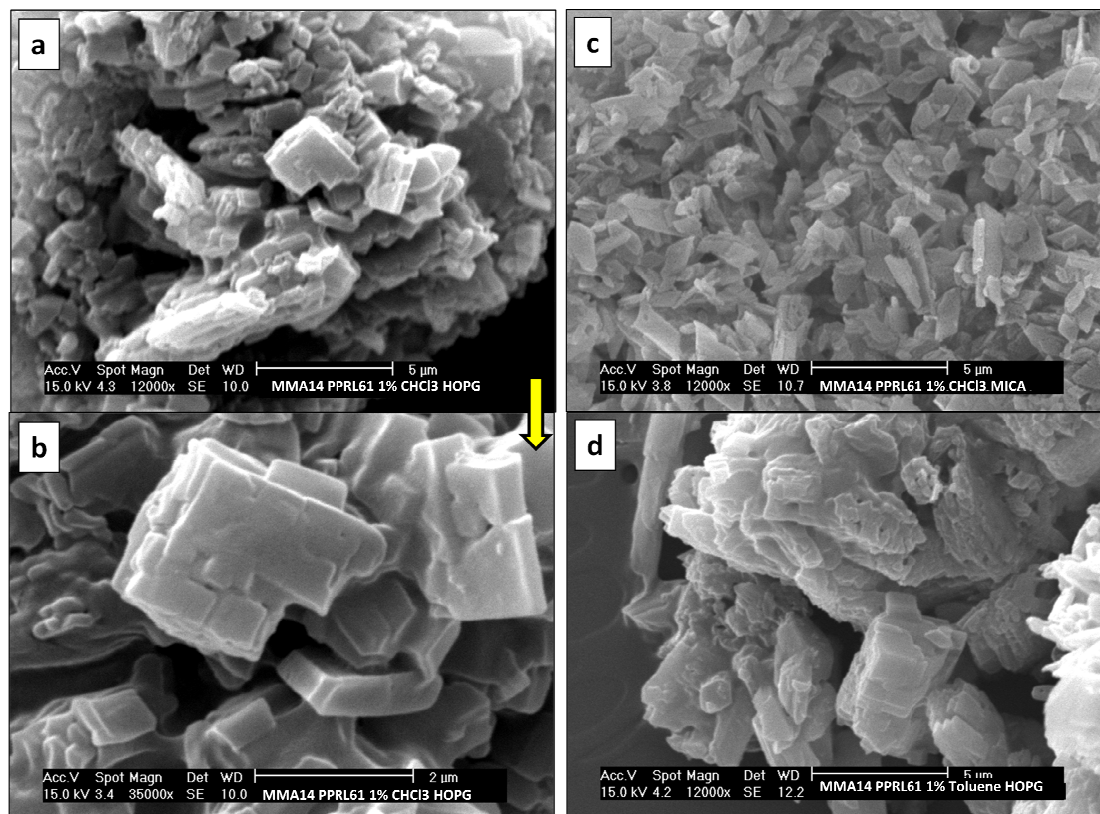


Figura 3.16. Micrografías de SEM correspondientes al complejo MMA14-PPRL61 a partir de disoluciones de cloroformo y tolueno al 1% (p/p), depositado en sustrato de grafito (a, b y d) y de mica (c).

Las microestructuras obtenidas para el complejo MMA13-PPRL61 son similares a las anteriores, por lo que no son mostradas. En la **figura 3.17.** se presentan las micrografías del complejo MMA13-PPRL64. Como puede observarse, no se obtienen microestructuras definidas. Sólo se muestra la microestructura del complejo en cloroformo en el sustrato de mica, ya que las microestructuras obtenidas en HOPG indican que el disolvente no se ha eliminado por completo.

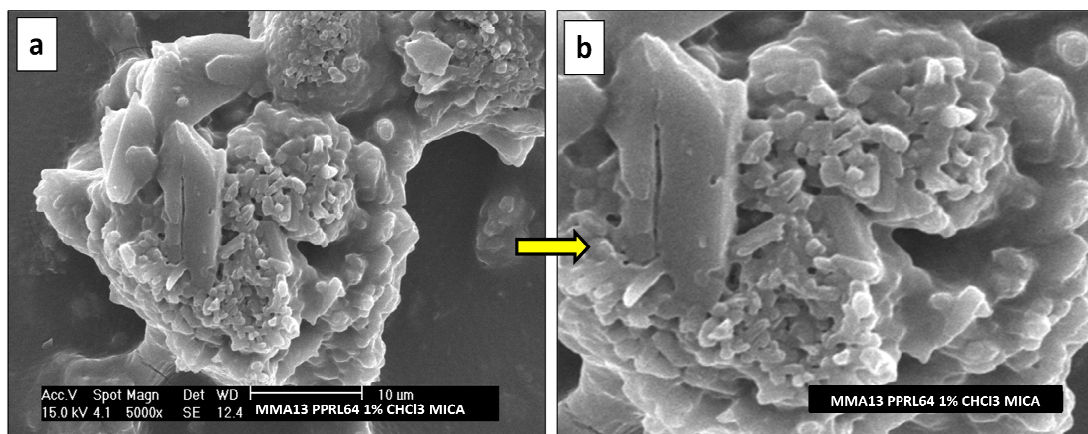


Figura 3.17. Micrografías de SEM correspondientes al complejo MMA13-PPRL64 a partir de disoluciones de cloroformo al 1% (p/p), depositado en sustrato de mica (a y b).

Capítulo 4: Mezclas de DGEBA con los copolímeros tribloque L61 y L64 y sus correspondientes pseudopolirrotaxanos

En este capítulo se describe la preparación de las dispersiones de los copolímeros tribloque L61 y L64, de sus correspondientes pseudopolirrotaxanos (PPR) y de los complejos basados en PPRs con brazos terminales de polimetilmetacrilato en DGEBA. Además se evaluará la miscibilidad de las mezclas a partir de los termogramas registrados en DSC.

4.1. DISPERSIONES DE LOS NANORREFUERZOS EN DGEBA

Se preparan las dispersiones de los copolímeros tribloque L61 y L64, de sus pseudopolirrotaxanos y de los complejos basados en PPRs con brazos terminales de polimetilmetacrilato en DGEBA. El protocolo seguido en todos los casos se explica a continuación:

En primer lugar se añaden las cantidades de copolímero o de pseudopolirrotaxano (según el caso) y de DGEBA necesarias para obtener el porcentaje en peso deseado. Después se agitan mecánicamente en un baño de silicona a 60 °C para favorecer su dispersión y solubilidad, entre un tiempo de una hora y 24 horas. El tiempo de agitación requerido aumenta conforme mayor es el porcentaje en peso a preparar. En el caso de los complejos con brazos terminales de PMMA, la temperatura necesaria para su mezcla en DGEBA es algo mayor, en torno a los 70°C, agitando la mezcla durante dos días.

Una vez preparadas las dispersiones, se almacenan a temperatura ambiente en un lugar seco. Aunque todas las mezclas preparadas resultan estables en el tiempo, se agitan nuevamente durante unas horas antes de su utilización, y se desgasifican para eliminar la eventual formación de burbujas.

En la **tabla 4.1.** se recogen las cantidades pesadas para preparar cada una de las dispersiones en sus diferentes porcentajes (1,2, 5,8 y 11,4%), así como el aspecto final de las mismas.

Tabla 4.1. *Cantidades pesadas para la preparación de cada una dispersiones y aspecto de las mismas.*

Muestra	%(w/w)	m(g) DGEBA	m(g) Refuerzo	Aspecto
DGEBA	---	15	---	Homogénea y transparente
L61	1,2	11,12	0,14	Homogénea y transparente
	5,8	6,51	0,40	Homogénea y transparente
	11,4	8,71	1,13	Homogénea y transparente
L64	1,2	12,46	0,15	Homogénea y transparente
	5,8	6,56	0,40	Homogénea y transparente
	11,4	7,96	1,02	Homogénea y transparente
PPRL61	1,2	15	0,18	Homogénea y translúcida
	5,8	14,15	0,87	Homogénea y translúcida
	11,4	3,50	0,45	Homogénea y translúcida
PPRL64	1,2	11,88	0,14	Homogénea y translúcida
	5,8	9,93	0,61	Homogénea y translúcida
	11,4	3,89	0,50	Homogénea y translúcida
MMA13 PPRL61	5,8	8,13	0,50	Homogénea y translúcida
MMA14 PPRL61	5,8	6,52	0,40	Homogénea y translúcida
MMA13 PPRL64	5,8	6,50	0,40	Homogénea y translúcida

Todas las dispersiones preparadas presentan un aspecto homogéneo visualmente. Las dispersiones de los copolímeros son transparentes y fluyen con facilidad a temperatura ambiente. En cambio, las de los PPRs y especialmente las de los complejos con brazos terminales de PMMA son más viscosas. Aunque las mezclas que contienen PPR, son translúcidas, conforme aumenta el porcentaje de PPR, se vuelven más opacas, y finalmente las que contienen complejos con brazos de PMMA son translúcidas de color verde-azulado.

4.2. MISCIBILIDAD DE LAS DISPERSIONES

A pesar de que desde un punto de vista macroscópico, todas las dispersiones preparadas tienen un aspecto homogéneo, la evaluación de la miscibilidad se va a realizar a partir de los termogramas registrados en DSC. Como criterio de miscibilidad se considera la presencia más de una T_g [Zheng 1997]. La presencia de más de una T_g implicaría la existencia de más de una fase. En cada muestra se efectúan dos barridos desde -120°C

hasta 90°C a 10°C/min, y se evalúa la T_g en el segundo barrido, una vez eliminada la historia térmica.

Se llevan a cabo en primer lugar los termogramas de los copolímeros L61 y L64, (mostrado en la **figura 4.1.**). Los resultados más importantes se recogen en la **tabla 4.2.**

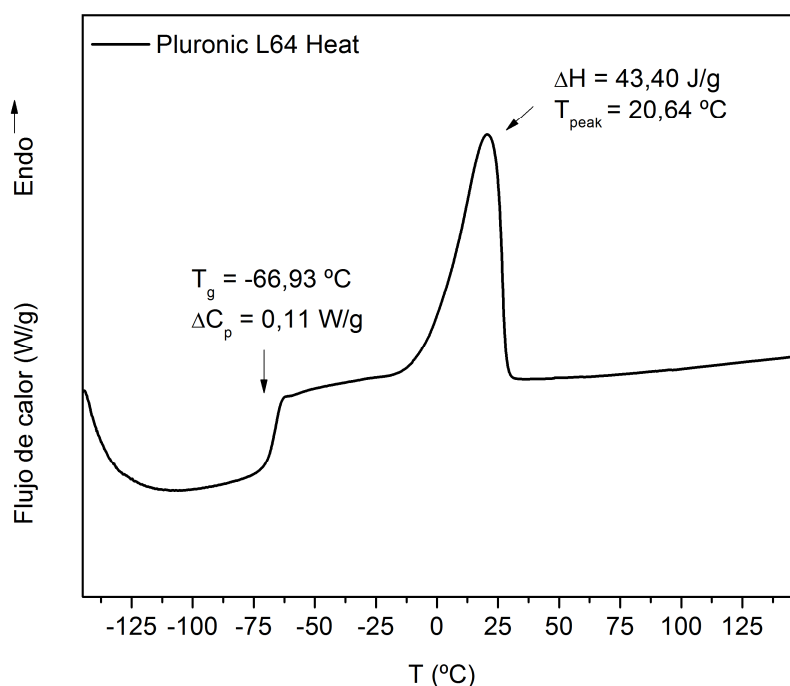


Figura 4.1. Termograma correspondiente al L64.

Tabla 4.2. Tabla con los valores más importantes de los termogramas correspondientes a los copolímeros L61 y L64.

Copolímero Tribloque	T _g (°C)	ΔC _p (J/g°C)	ΔH _{pico} (J/g)	T _{pico} (°C)
L61	-70,51	0,90	---	---
L64	-66,93	0,66	43,40	20,64

En la **figura 4.2.** se presentan los termogramas que corresponden al segundo barrido térmico para las dispersiones del copolímero tribloque L64 en DGEBA al 1,2, 5,8 y 11,4%. Se observa únicamente una T_g a lo largo de todo el segundo barrido. Por debajo de -30°C no aparece ninguna otra T_g . Por ello, dentro de la sensibilidad del equipo de DSC, se puede suponer que estas mezclas son miscibles. La T_g del DGEBA aparece a la

temperatura de $-14,5^{\circ}\text{C}$. Se puede ver que la presencia del copolímero tribloque afecta a la T_g del DGEBA, de manera que conforme aumenta la concentración del copolímero, más se adelanta la T_g . Así la T_g de la dispersión en DGEBA del copolímero L64 al 11,4% tiene un valor de $-24,1^{\circ}\text{C}$, casi 10°C por debajo de la T_g del DGEBA puro. Los resultados muestran claramente el efecto plastificante del copolímero L64 en el DGEBA. Por otro lado, no se observa pico de fusión del copolímero libre, ya que la presencia del DGEBA impide la cristalización del copolímero tribloque [Mijovic 2000]. En cuanto a las dispersiones del copolímero tribloque L61 en DGEBA, los resultados obtenidos son idénticos, no apreciándose la presencia de más de una fase.

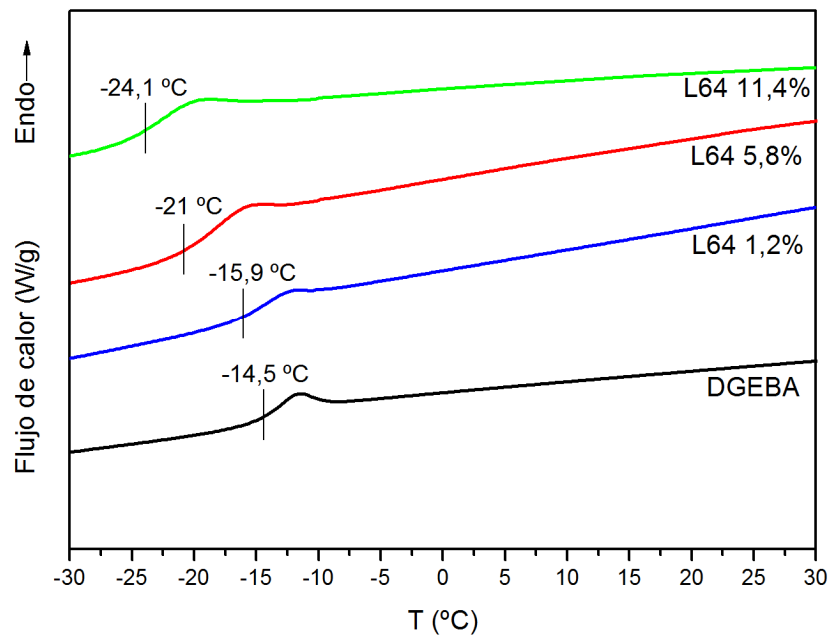


Figura 4.2. Termogramas correspondientes al segundo barrido térmico desde -30 a 30°C de las dispersiones del copolímero tribloque L64 a diferentes concentraciones en DGEBA.

A pesar de haber observado una sola transición, se estudia la miscibilidad de los copolímeros en DGEBA utilizando el ajuste que proporciona la ecuación de Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{DGEBA}}{T_{gDGEBA}} + \frac{w_{copolímero}}{T_{gcopolímero}}$$

Si los valores experimentales ($1/T_g$), presentan respecto al ajuste teórico, una desviación negativa, se tendrán interacciones fuertes con la resina [Lu 1992], a través de

de enlaces de hidrogeno entre los bloques de PEO y las cadenas de DGEBA. En cambio si presenta una desviación positiva, indicará una mala o nula interacción con el DGEBA.

En la **figura 4.3**, se comparan los valores experimentales de $1/T_g$ para las mezclas DGEBA/L61 (A en la figura) y DGEBA/L64 (B en la figura) con el ajuste teórico de $1/T_g$ utilizando la ecuación de Fox, frente a la fracción en peso de los copolímeros L61 y L64 respectivamente.

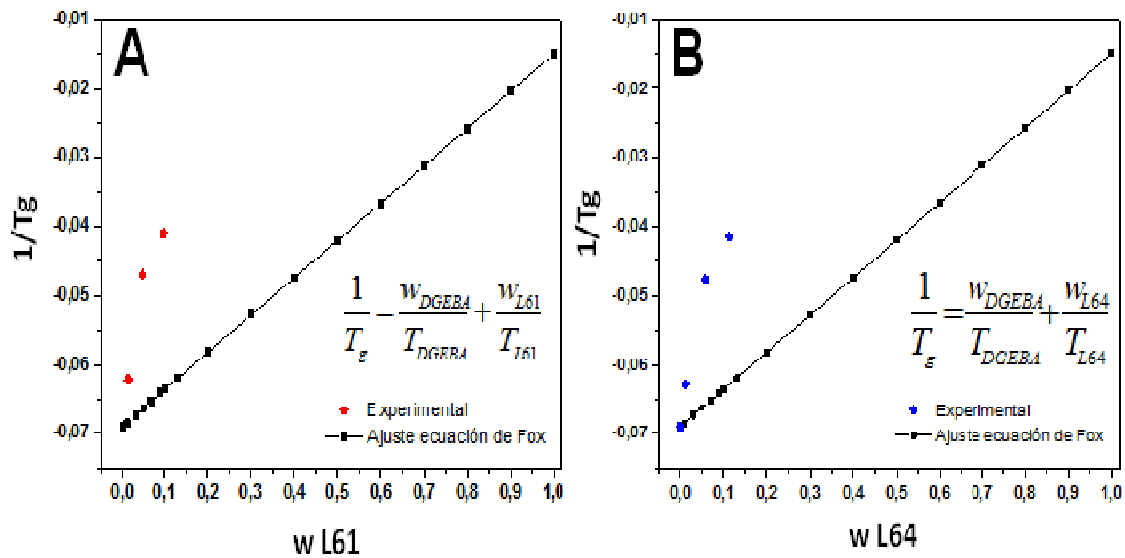


Figura 4.3. Comparación del ajuste teórico mediante la ecuación de Fox con los valores experimentales de $1/T_g$ para las mezclas DGEBA/L61 (A) y DGEBA/L64 (B).

Según se observa, los datos experimentales de ambos copolímeros, presentan una desviación positiva del ajuste de la ecuación de Fox. Esto parece indicar que la interacción de ambos copolímeros con las cadenas de DGEBA es débil. Esto está en consonancia con la disminución observada en los valores de T_g para cada una de las mezclas.

En la **figura 4.4**, se muestran los termogramas correspondientes al segundo barrido térmico de las dispersiones de los pseudopolirrotaxanos basados por un lado en el copolímero L61 y por otro lado en el copolímero L64 en DGEBA. Para ambos casos se observa una única T_g , por lo que se puede concluir que las mezclas son homogéneas, si bien es cierto que la anchura de la T_g , va aumentando conforme aumenta el porcentaje

de copolímero (ver **tabla 4.3**). Al contrario que con los copolímeros libres, la introducción del PPR apenas influye en la T_g con respecto al DGEBA puro.

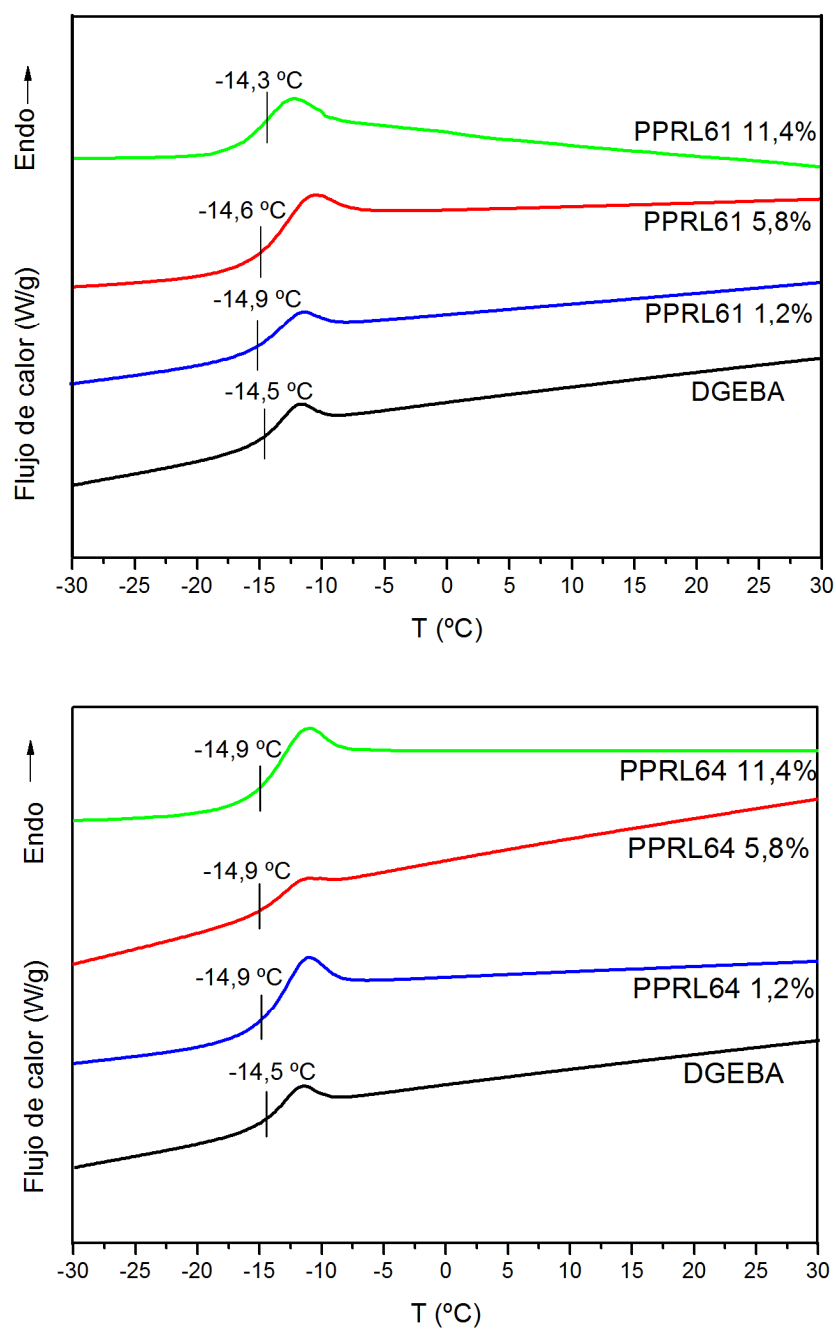


Figura 4.4. Termogramas correspondientes al segundo barrido térmico desde -30 a 30°C de las dispersiones del pseudopolirrotaxano basado en el copolímero L61 (figura superior) y del pseudopolirrotaxano basado en el copolímero L64 (figura inferior) a diferentes concentraciones en DGEBA.

Por último, el comportamiento de los termogramas de los complejos basados en los PPRs con brazos terminales de PMMA (ver **figura 4.5**) es similar al de los PPRs. Su introducción no hace variar apenas la T_g del DGEBA puro. A lo largo del segundo barrido no se observa más de una T_g , por lo que cabe esperar que la dispersión sea homogénea.

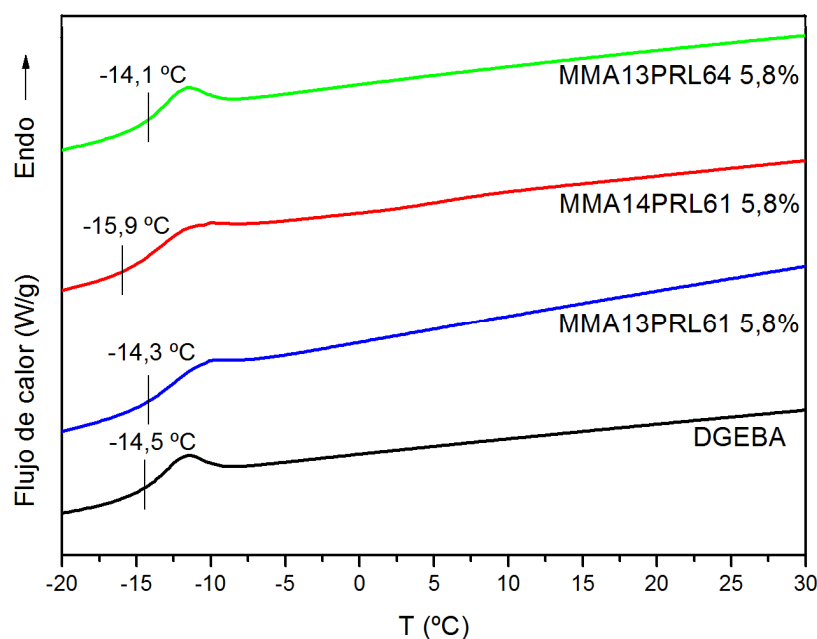


Figura 4.5. Termogramas correspondientes al segundo barrido térmico desde -20 a 30°C de las dispersiones de los pseudopolirrotaxanos con brazos terminales de Metil Metacrilato al 5,8% en DGEBA.

Como se ve en la **figura 4.4.** y **4.5.**, prácticamente los valores de T_g de cada una de las mezclas no varían. Por tanto, esto parece indicar que debe haber una buena interacción de los complejos con las cadenas de DGEBA, a través de la formación de enlaces de hidrogeno entre los grupos hidroxilo presentes en las CDs del pseudopolirrotaxano y los grupos epoxídicos del DGEBA.

En la **tabla 4.3.** se recogen los valores obtenidos por DSC de la T_g , la ΔC_p , y la ΔT asociadas a la transición para todas las muestras estudiadas:

Tabla 4.3. Tabla con los valores de T_g , ΔC_p y ΔT de cada una de las muestras analizadas.

Muestra	%(w/w)	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	ΔT (°C)
DGEBA	---	-14,5	0,78	9
L61	1,2	-16,1	0,02	12
	5,8	-21,3	0,02	22
	11,4	-24,4	0,90	17
L64	1,2	-15,9	0,66	11
	5,8	-21	0,05	16
	11,4	-24,1	0,02	17
PPRL61	1,2	-14,9	0,72	14
	5,8	-14,6	0,05	14
	11,4	-14,3	0,01	14
PPRL64	1,2	-14,9	0,66	14
	5,8	-14,9	0,01	13
	11,4	-14,9	0,02	15
MMA13 PPRL61	5,8	-14,3	0,84	11
MMA14 PPRL61	5,8	-15,9	0,72	12
MMA13 PPRL64	5,8	-14,1	0,06	12

Como puede observarse en la tabla anterior, el ΔT aumenta conforme se incrementa la concentración del copolímero tribloque L64 en la dispersión en DGEBA. El aumento de la anchura puede indicar que debe haber ciertas heterogeneidades a nivel microscópico. Hay que tener presente que la sensibilidad del DSC no permite detectar otra transición de una segunda fase, si esta presenta un tamaño menor a los 10 nm. En cambio, para las dispersiones de PPRs y complejos basados en PPRs con brazos terminales de PMMA en DGEBA, la anchura de la transición permanece constante a medida que aumenta la concentración.

Capítulo 5: Resultados

En el presente capítulo se explica el protocolo de curado seguido para las dispersiones de los copolímeros tribloque L61 y L64, de sus correspondientes pseudopolirotaxanos (PPR) y de los complejos basados en PPRs con brazos terminales de polimetilmetacrilato (PMMA) en DGEBA, con la amina MDA. A continuación se estudia el proceso de curado mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). También se realiza una inspección visual de las probetas curadas. Posteriormente se exponen y analizan los resultados de los diferentes ensayos llevados a cabo a partir de las técnicas y métodos descritos en el capítulo 2: análisis de las propiedades térmicas por DSC, estudio de la morfología de las superficies de fractura de las probetas por microscopía electrónica de barrido (SEM), y estudio de las propiedades mecánicas mediante análisis termo-mecánico-dinámico (DMTA).

5.1. CURADO DE DGEBA/ MDA/ REFUERZO

En este primer apartado se describe el protocolo de curado de las dispersiones en DGEBA de los copolímeros tribloque L61 y L64, de sus pseudopolirotaxanos y de los complejos basados en PPRs con brazos terminales de polimetilmetacrilato, con el agente de curado elegido. Después se presentan los resultados del estudio del curado por DSC. Por último, se realiza una inspección visual de las probetas curadas.

5.1.1. PROCEDIMIENTO DE CURADO

Como se comentó en el capítulo 2, se pretendió usar como agente de curado la m-Xilendiamina (m-XDA), pero tras ensayos preliminares se comprobó que el material presentaba heterogeneidades. Entonces se eligió como agente de curado elegido la 4,4'-Metilendianilina (MDA), la cual ya ha sido ampliamente utilizada en trabajos previos de *Larrañaga et al.* como agente de curado en sistemas epoxi [*Larrañaga 2005, 2006 y 2007*]. El protocolo de curado empleado también se basa en el usado en estos trabajos, aunque las condiciones de postcurado han sido optimizadas para evitar la degradación de los complejos utilizados. El protocolo finalmente seguido consiste en un isoterma a 90°C durante 5 horas y un postcurado de 140°C durante 3 horas.

A continuación se describe el procedimiento utilizado en la preparación de las probetas curadas para DMTA y Microdureza, el cual es idéntico a la preparación de las muestras para determinar la conversión de grupos epoxi en el curado:

Antes de su uso, la amina es secada a vacío para eliminar cualquier posible traza de humedad. En un vial se añade la cantidad correspondiente de la mezcla DGEBA/refuerzo y de amina MDA, de tal manera que la relación epoxi/amina sea prácticamente la unidad. Después la mezcla se agita mecánicamente en un baño de silicona a 90°C durante aproximadamente un minuto, para disolver la amina y obtener una mezcla homogénea. Tras añadir el agente de curado, las concentraciones de los copolímeros L61 y L64, de sus pseudopolirrotaxanos y de los complejos basados en PPRs con brazos terminales de PMMA obviamente disminuyen con respecto a las de las dispersiones de partida sin MDA. En la **tabla 5.1.** se recogen los porcentajes finales de las muestras tras añadir MDA.

Tabla 5.1. *Porcentajes finales de los sistemas DGEBA/refuerzo después de añadir MDA.*

Muestra	%(w/w) final
DGEBA	---
L61	0,95
	4,7
	9,4
L64	0,95
	4,7
	9,4
PPRL61	0,95
	4,7
	9,4
PPRL64	0,95
	4,7
	9,4
MMA13 PPRL61	4,7
MMA14 PPRL61	4,7
MMA13 PPRL64	4,7

Todas las mezclas se preparan inmediatamente antes de su utilización. Una parte se emplea para determinar la conversión de grupos epoxi en el curado y el valor de la T_g en cápsulas de aluminio por DSC. El resto de la mezcla se usa en la preparación de las probetas necesarias para los ensayos mecánicos por DMTA y Microdureza. Estas probetas se prepararon para las dispersiones en DGEBA del copolímero L64, su PPR y su complejo con brazos terminales de PMMA a todos los porcentajes, excepto para el copolímero L61 y su correspondiente PPR, preparadas únicamente al 4,7%, para no extender demasiado el tiempo de preparación, debido al elevado número de probetas a realizar. Para evitar que las probetas contengan burbujas debidas a la agitación mecánica, se desgasifica la mezcla antes de verterla en el molde de DMTA, el cual ha sido tratado antes con el agente desmoldeante Frekote NC-44.

Por último, se introduce el molde en una estufa donde se lleva a cabo el curado, consistente en un isoterma de 90°C durante 5 horas seguido de un postcurado de 140°C durante 3 horas. En el caso de la conversión del curado por DSC, se depositan de 8 a 15mg de la mezcla en una cápsula de aluminio, la cual una vez sellada se introduce en el equipo de DSC para llevar a cabo el ensayo.

5.1.2. GRADO DE CONVERSIÓN DEL CURADO POR DSC

Se persigue calcular el grado de conversión de grupos epoxi de las dispersiones preparadas en DGEBA con la amina MDA por DSC. Para ello se lleva a cabo un isoterma a 90°C durante 300 min, seguido de dos barridos dinámicos de 50°C a 250°C a 10°C/min. A continuación se presentan por separado los resultados del isoterma y de los barridos dinámicos realizados.

a) Curado isoterma

En la **figura 5.1.** se muestran los termogramas de los isoterms correspondientes a las diferentes dispersiones de los copolímeros tribloque L61 y L64 en DGEBA y curadas con MDA. Se observa que tanto la introducción del copolímero L61 como la del L64 influyen en el pico de polimerización, de modo que a medida que aumenta su concentración se produce un retraso en el pico de polimerización con respecto al sistema DGEBA/MDA.

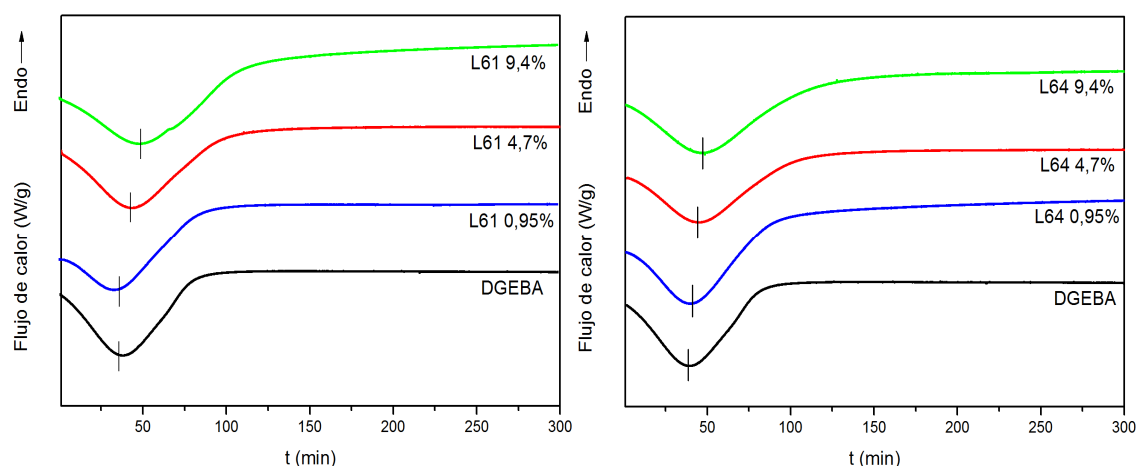


Figura 5.1. Termogramas de los isoterms correspondientes a las dispersiones de los copolímeros tribloque L61 (izquierda) y L64 (derecha) en DGEBA a diferentes porcentajes, curadas con MDA.

La introducción de los pseudopolirrotaxanos (ver **figura 5.2.**), no modifica en gran medida el tiempo al que aparece el pico de polimerización. Sólo cuando la concentración es del 9,4%, se observa en ambos casos un ligero retraso en el pico. Este retraso es algo mayor para el PPRL61.

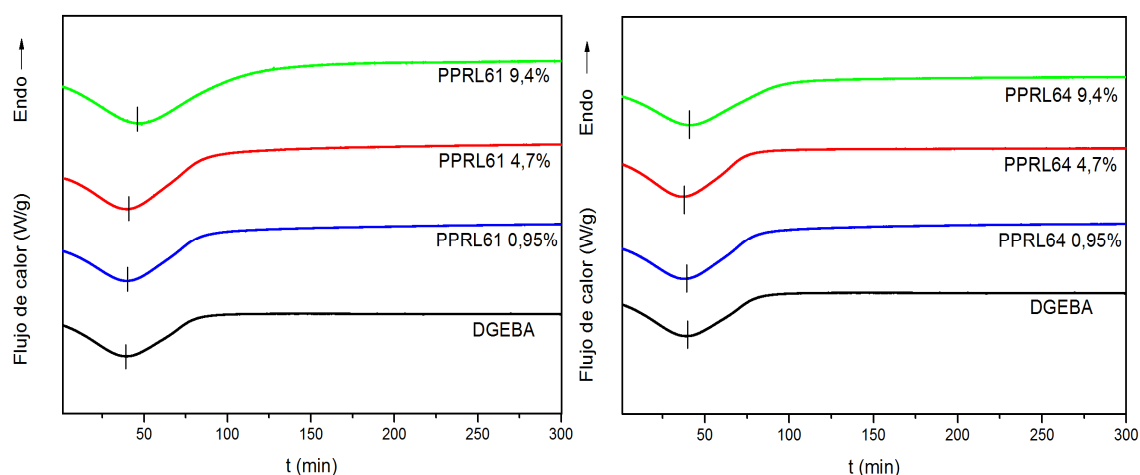


Figura 5.2. Termogramas de los isoterms correspondientes a las dispersiones de los pseudopolirrotaxanos basados en los copolímeros tribloque L61 (izquierda) y L64 (derecha) en DGEBA a diferentes porcentajes, curadas con MDA.

En cuanto a los complejos basados en los PPRs con brazos terminales de PMMA, apenas se observa diferencia en la aparición del pico de polimerización con respecto al sistema DGEBA/MDA sin modificar.

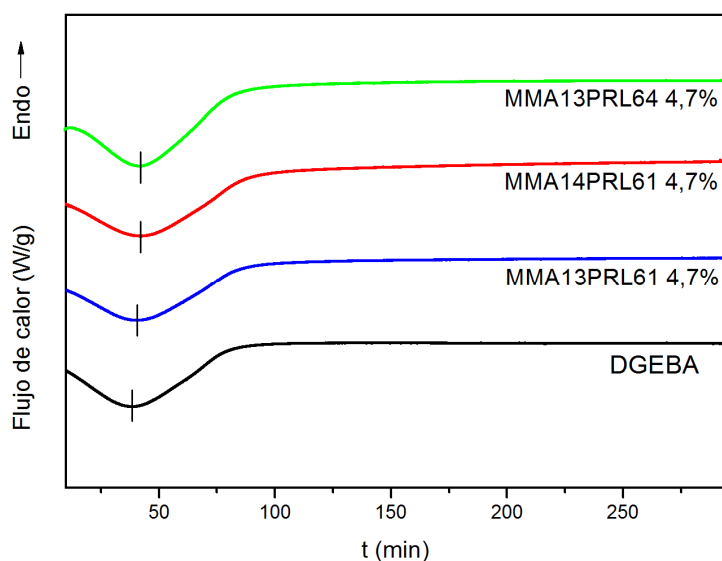


Figura 5.3. Termogramas de los isotermos correspondientes a las dispersiones en DGEBA de los pseudopolirrotaxanos basados en los copolímeros tribloque L61 (izquierda) y L64 (derecha) y brazos laterales de PMMA a diferentes porcentajes, curadas con MDA.

En la **tabla 5.2.** se recogen los valores del calor correspondiente al pico de polimerización, así como los tiempos a los cuales se alcanza este pico para cada una de las muestras estudiadas.

En el estudio de la cinética de curado por DSC publicado por *Larrañaga et al.* [*Larrañaga 2006*] se analizan muestras de DGEBA curadas con MDA y modificadas con PEO, PPO y el copolímero tribloque PEO-PPO-PEO respectivamente. Se investiga la influencia de la cantidad de copolímero introducido así como de su contenido en PEO en la cinética de curado del sistema epoxi. Los resultados del estudio demuestran que se produce un retraso en la reacción de curado. Este retraso aumenta conforme mayor es tanto el porcentaje del copolímero como el contenido en PEO del propio copolímero. El PEO ralentiza la reacción de curado, al actuar como diluyente y crear interferencias en el proceso autocatalítico. Estas interferencias son explicadas por la preferencia de los grupos OH de la resina a formar enlaces de hidrógeno con los oxígenos del PEO, inhibiendo la autocatálisis [*Ruiz-Pérez 2008*].

Tabla 5.2. Calor del pico de polimerización y *tiempos en alcanzar el pico para cada muestra.*

Muestra	%(w/w) final	ΔH (J/g DGEBA)	Tiempo en alcanzar pico de polimerización (min)
DGEBA	---	-304,55	38,38
L61	0,95	-330,06	39,58
	4,7	-312,01	44,03
	9,4	-428,09	48,68
L64	0,95	-388,81	40,65
	4,7	-327,46	44,55
	9,4	-242,32	47,48
PPRL61	0,95	-393,77	39,68
	4,7	-419,89	39,22
	9,4	-404,77	47,08
PPRL64	0,95	-427,08	38,30
	4,7	-330,90	37,22
	9,4	-353,03	42,90
MMA13 PPRL61	4,7	-347,82	40,18
MMA14 PPRL61	4,7	-395,12	42,83
MMA13 PPRL64	4,7	-295,17	42,07

Por lo tanto, el retraso en el pico de polimerización que se observa en nuestros sistemas epoxi curados con MDA y modificados con los copolímeros L61 y L64, puede deberse al incremento de la concentración del copolímero correspondiente. No se aprecia sin embargo, que a mayor contenido de PEO mayor sea este retraso, pues si bien el contenido en PEO del L64 es mayor que el del L61, el retraso de los picos para ambos copolímeros es similar (ver **Tabla 4.4.**). Esto puede ser porque el contenido de unidades de PEO en ellos es pequeña, siendo la diferencia de contenido entre ambos de 10 unidades, de ahí que no se vean diferencias. En cuanto a los pseudopolirrotaxanos, el ligero retraso observado en estos sistemas cuando concentración es del 9,4%, puede deberse a que a esa concentración empieza a jugar un papel importante la viscosidad del sistema.

b) Barridos dinámicos

En los termogramas correspondientes al primer barrido dinámico (de 50°C hasta 250°C a 10°C/min) tras el curado isoterma previamente realizado por DSC, se observa la

presencia de picos endotérmicos para todas las muestras analizadas. Estos picos son debidos a una relajación entálpica de los sistemas. Cuando el sistema se mantiene a una temperatura constante durante determinado tiempo en el estado vítreo, ocurren dos procesos diferentes: envejecimiento físico y un incremento pequeño en la conversión. Este incremento prácticamente no es observable si la T_g excede en 20 ó 30 °C la temperatura de curado [Pascault 2002]. En cambio, al enfriar la muestra y realizar después el correspondiente barrido dinámico, se produce un fenómeno de relajación entálpica en la transición al pasar del estado vítreo al estado gomoso. Ese fenómeno queda confirmado por la aparición de un pico endotérmico correspondiente a esa relajación [Pascault 2002].

Se presenta en la **figura 5.4.** los termogramas de los sistemas en DGEBA curados con MDA y reforzados con el copolímero L61 en sus diferentes porcentajes a modo representativo de los picos de relajación observados tras el curado isoterma en todos los sistemas estudiados:

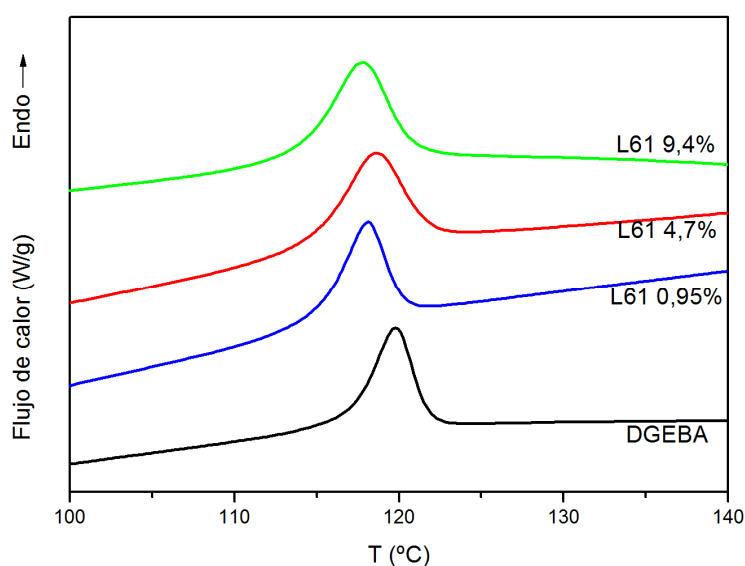


Figura 5.4. Termogramas correspondientes al primer barrido dinámico de las dispersiones en DGEBA del copolímero L61 en sus diferentes porcentajes, curadas con MDA.

La determinación del calor residual de este primer barrido dinámico tras el isoterma fue complicada. Por ello no se calculó finalmente el grado de conversión de grupos epoxi.

Tras el primer barrido dinámico se realizó un segundo barrido dinámico para evaluar la T_g final. Sin embargo, no se pudo medir la T_g , ya que la distribución de la transición observada era muy ancha dificultando su observación.

5.1.3. EVALUACIÓN VISUAL DE LAS PROBETAS

Seguidamente se procede a evaluar el aspecto de las probetas tras el curado desde un punto de vista macroscópico. Como se muestra en las fotografías realizadas, todas las probetas presentan a simple vista un aspecto homogéneo y sin separación de fases macroscópica.

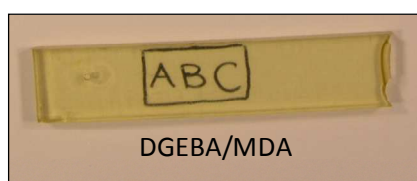


Figura 5.5. *Probeta de DGEBA curado con MDA*

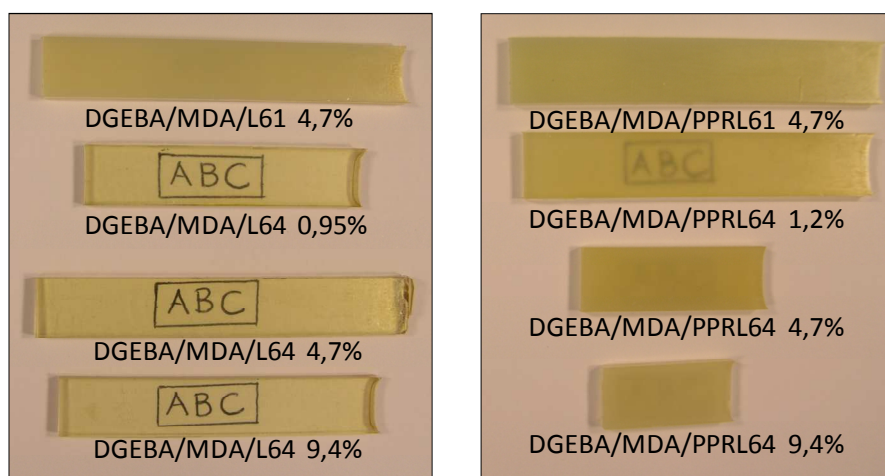


Figura 5.6. *Probetas de DGEBA con diferentes nanorrefuerzos y curado con MDA. Izquierda:* copolímero L61 y L64 a diferentes porcentajes; *Derecha:* pseudopolirrotaxano L61 y L64 a diferentes porcentajes.

La probeta de DGEBA curada con MDA es transparente, tal y como se aprecia en la **figura 5.5**. El mismo aspecto tienen las probetas que presentan como refuerzo el copolímero tribloque L64 (ver **figura 5.6 izquierda**), no apreciándose ninguna

variación en la transparencia conforme aumenta el contenido de copolímero. Sin embargo, la probeta modificada con el copolímero L61 al 4,7% es opaca. La diferencia en la transparencia entre las probetas de ambos copolímeros reside en que el L64 tiene un mayor contenido en PEO, por lo que su afinidad con la resina es mayor [*de la Caba 2006*], de ahí que sus probetas sean transparentes. Cuando al sistema DGEBA/MDA se le añade pseudopolirrotaxanos como refuerzos (ver **figura 5.6. derecha**), se observa que las probetas se hacen más opacas al aumentar la concentración.

Finalmente, como se puede apreciar en la **figura 4.14**, las probetas de los complejos basados en PPRL61 con brazos terminales de PMMA (MMAxPPRL61) tienen un aspecto translúcido, mientras que con MMA13PRL64 es completamente opaca.

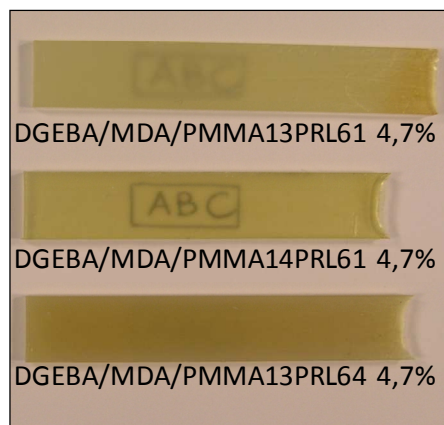


Figura 5.7. *Probetas de DGEBA curado con MDA y con brazos terminales de PMMA en los extremos de los PPRL61 y PPRL64.*

Según lo visto, en general, la transparencia empeora al añadir los nanorrefuerzos, excepto con el copolímero L64, que conserva su transparencia. Posteriormente se estudiará la morfología de la superficie de fractura de las probetas mediante SEM.

5.2. PROPIEDADES TÉRMICAS

En este apartado se recogen los resultados del comportamiento térmico por DSC de todas las muestras curadas en cápsulas de aluminio en estufa (5 horas a 90°C seguidas de 3 horas a 140°C). Se realizan dos barridos 50°C hasta 220°C a una velocidad de

10°C/min. Los valores de la T_g se calculan en el segundo barrido, para eliminar la historia térmica de la muestra, utilizando como criterio el punto medio de la transición, tal y como se comenta en el capítulo 2. En la **tabla 5.3.** se muestran los valores de la T_g , así como de la ΔC_p y la ΔT asociadas a la transición para cada uno de los sistemas estudiados.

Tabla 5.3. T_g s determinadas con el criterio del punto medio de la transición y ΔC_p para todas las muestras analizadas.

Muestra	%(w/w) final	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$\Delta C_p(\text{J/g}^{\circ}\text{C})$	ΔT
DGEBA	---	169,5	0,12	19
L61	0,95	165,8	0,15	19
	4,7	156,9	0,11	23
	9,4	163,0	0,08	22
L64	0,95	168,3	0,13	16
	4,7	157,0	0,07	16
	9,4	145,7	0,60	25
PPRL61	0,95	168,6	0,10	23
	4,7	161,4	0,18	21
	9,4	165,7	0,18	21
PPRL64	0,95	168,2	0,26	19
	4,7	168,4	0,34	20
	9,4	166,9	0,26	19
MMA13 PRL61	4,7	170,2	0,10	18
MMA14 PRL61	4,7	166,3	0,26	25
MMA13 PRL64	4,7	167,1	0,11	22

En el caso del sistema modificado con el copolímero L61, se observa una disminución de la T_g con respecto al sistema DGEBA/MDA para todas las concentraciones estudiadas, aunque el descenso es más acusado para la concentración del 4,7%. En los sistemas modificados con el copolímero L64, la T_g disminuye en comparación con el sistema DGEBA/MDA conforme aumenta la concentración. La disminución de la T_g se debe al efecto plastificante que tienen los copolímeros tribloque bajo estudio. Lo mismo ocurre en los sistemas estudiados por Larrañaga [Larrañaga 2005] que al añadir el copolímero tribloque PEO-PPO-PEO con una relación entre bloques 2PEO:PPO de 0,8:1 a la resina DGEBA curada con MDA, la T_g disminuía con respecto a la resina sin el copolímero. Sin embargo, cuando se añade PPRL61, los valores de la T_g apenas

disminuyen, siendo esta disminución algo mayor para la concentración del 4,7%. Para los sistemas con el PPRL64 la T_g no varía, manteniéndose en torno al mismo valor que presenta el sistema DGEBA/MDA. Esto es debido a que cuando el copolímero forma complejo de inclusión con la β -Ciclodextrina a consecuencia de su estructura rígida desaparece el efecto plastificante que tenían los copolímeros solos. En el caso de los sistemas modificados con los complejos basados en los PPRs con brazos terminales de PMMA, los valores de la T_g también están próximos al sistema DGEBA/MDA.

Por último indicar que los valores de la T_g obtenidos por DSC son inferiores a los que se obtienen por DMTA, mostrados más adelante, en el **apartado 4.5**, ya que a pesar de la simplicidad y rapidez del DSC, su sensibilidad y resolución no son los suficientemente buenos. En polímeros densamente entrecruzados, la observación de la T_g por DSC, suele ser difícil de observar ya que el salto en la capacidad calorífica (ΔC_p) es muy pequeño y la anchura de la transición en general suele ser grande. Es por eso que generalmente se suele usar otras técnicas para determinar la T_g , como por ejemplo DMTA. La observación de la T_g mediante DMTA, es por lo general más sencilla, ya que en la región de la transición vítrea, el salto en el módulo de almacenamiento ($\Delta E'$) es más grande, llegando a ser del orden de $10 - 10^3$ Pa, mientras que el salto de ΔC_p obtenido por DSC, suele ser entre un 10 y un 30 % respecto a la línea base [Chartoff 2009].

5.3. ANÁLISIS MORFOLÓGICO

Las imágenes obtenidas mediante SEM correspondientes a las superficies de fractura de las probetas de DGEBA con nanorrefuerzos y curadas con MDA se muestran en este apartado.

El estudio de la morfología de la superficie de fractura resulta de gran utilidad a la hora de comprender el comportamiento mecánico del material. La incorporación de nanorrefuerzos puede influir en las propiedades mecánicas, que serán mejores si existe una buena interacción entre los aditivos y la matriz.

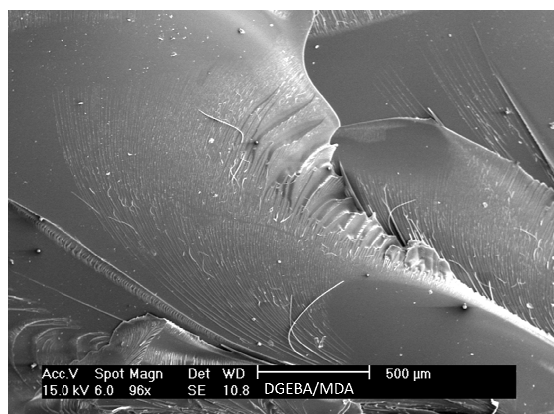


Figura 5.8. Morfología de la superficie de fractura del sistema DGEBA/MDA a 96x con el detector de electrones secundarios.

En la **figura 5.8**, se presenta la microestructura correspondiente a la probeta de DGEBA curada con MDA. Se observa que la superficie de fractura es homogénea y lisa. Esto indica que la resistencia del material a la propagación de grietas es relativamente baja, rompiendo por tanto, de manera frágil. Al añadir el copolímero L61 en un 0,94% al sistema DGEBA/MDA (ver **figura 5.9**), no se aprecia apenas variación en la morfología con respecto al blanco debido a la baja concentración del nanorrefuerzo.

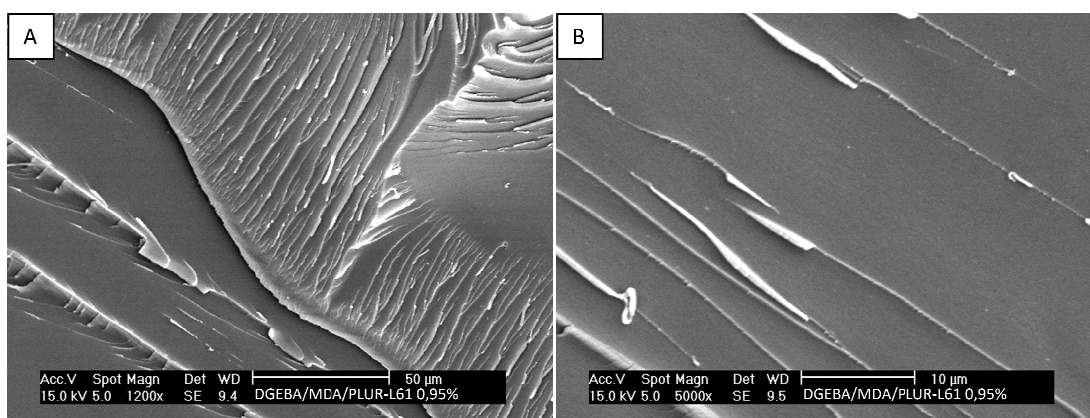


Figura 5.9. Morfología de la superficie de fractura del sistema DGEBA /MDA/ L61 al 0,95% a 1200x (A) y 5000x (B) con el detector de electrones secundarios.

Cuando la concentración del copolímero L61 aumenta, la morfología observada cambia de manera notable. En las **figuras 5.10.** y **5.11.**, se muestran las imágenes de los sistemas cuya concentración en L61 es del 4,7 y 9,4% respectivamente. A 1200 aumentos (A) se aprecia para ambas concentraciones que la superficie de fractura

empieza a ser más rugosa. Esto parece indicar que el material debería de fracturarse de manera menos frágil al aumentar la concentración del copolímero en comparación con el DGEBA sin modificar. Con mayores aumentos, 5000 (**B**) y 20000 (**C**), se empieza a observar la presencia de dominios esféricos. Estos son más visibles y numerosos cuando la concentración de L61 aumenta al 9,4% en el sistema DGEBA/MDA. El tamaño de los dominios es variado. El sistema de concentración 4,7% presenta tres tamaños promedio de 90, 150 y 600 nm, mientras que el sistema al 9,4% presenta tamaños ligeramente superiores, en torno a 500 y 720 nm. Este mismo tipo de morfologías han sido observadas en sistemas epoxi DGEBA con PEO-PPO-PEO al 10%, curados a 140°C con MDA y postcuradas a 190°C [Larrañaga 2005 y 2006].

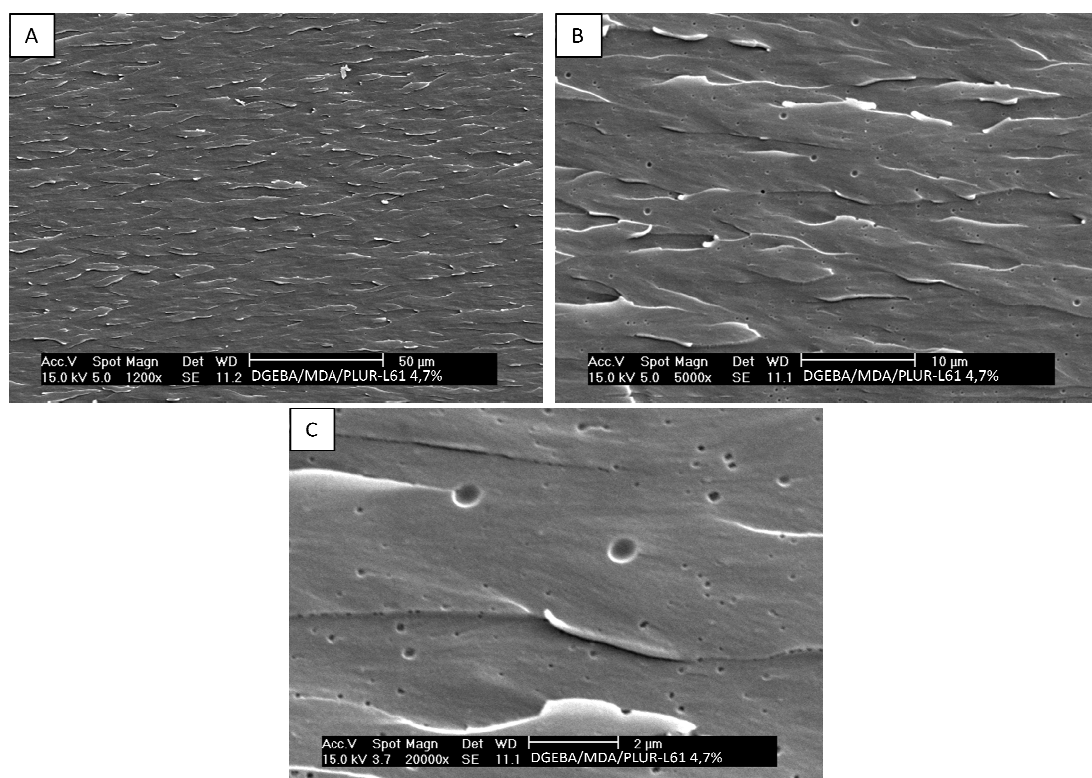


Figura 5.10. Morfología de la superficie de fractura del sistema DGEBA /MDA/ L61 al 4,7% a 1200x (A), 5000x (B) y 20000x (C) con el detector de electrones secundarios.

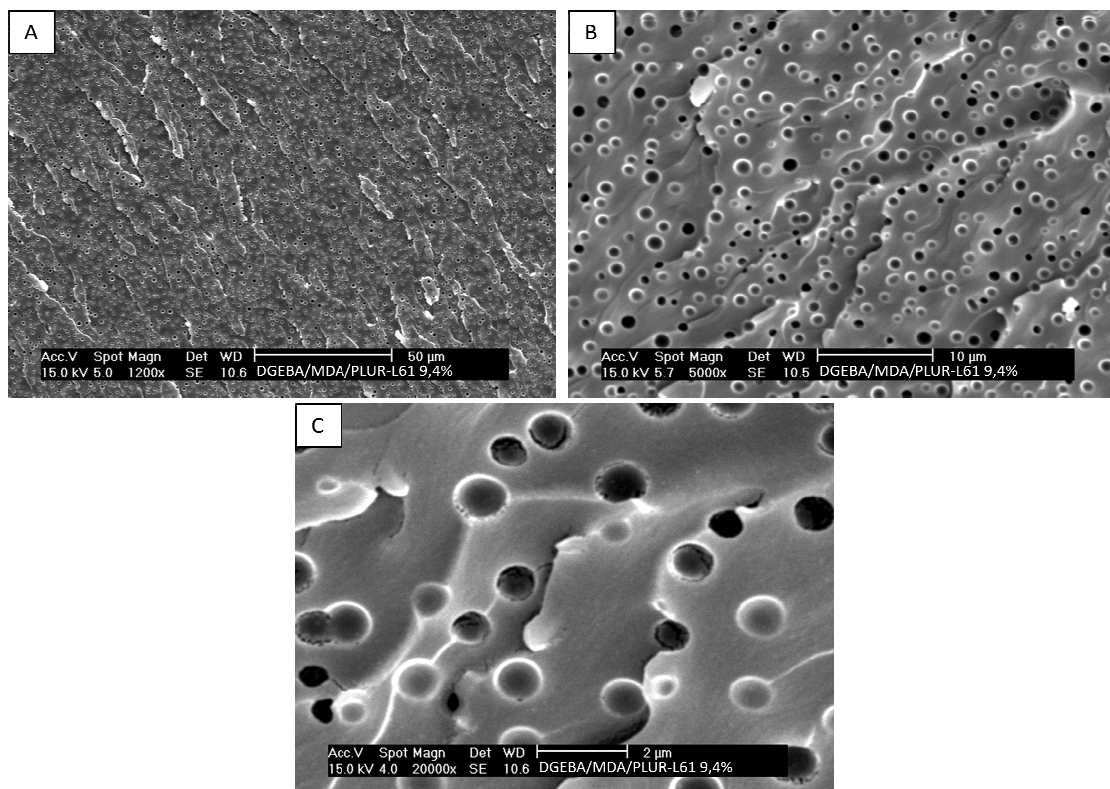


Figura 5.11. Morfología de la superficie de fractura del sistema DGEBA /MDA/ L61 al 9,4% a 1200x (A), 5000x (B) y 20000x (C) con el detector de electrones secundarios.

Larrañaga et al. [Larrañaga 2005 y 2006], da una explicación a la macroseparación de fases observada, a pesar de la miscibilidad de los brazos de PEO en el DGEBA. En los primeros estadios del curado, el copolímero L61 presente en la mezcla DGEBA/MDA, se agrega formando micelas de tamaño nanométrico, tal y como se observa en la **figura 5.12.**, quedando el bloque central de PPO en el interior de la nanomicela y en el exterior los bloques de PEO. Mijovic et al. [Mijovic 2000], encontraron sistemas análogos, con tamaños promedio de las nanomicelas en torno a los 10 nm.

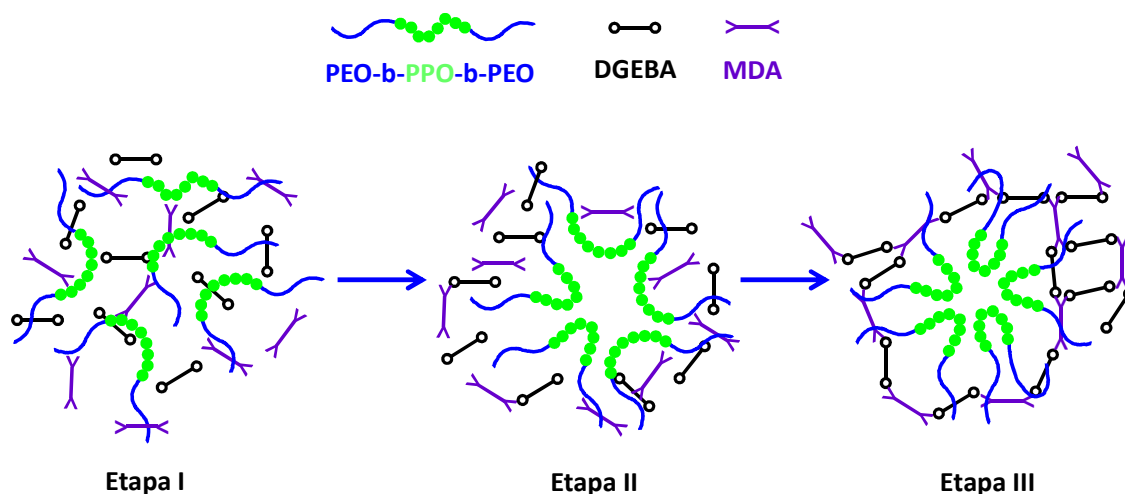


Figura 5.12. *Mecanismo de formación de las nanomicelas de los copolímeros en el sistema DGEBA/MDA, divididos en las etapas I, II y III, que se producen antes de la gelificación.*

Aunque los bloques de PEO son miscibles con el DGEBA, el alto contenido del bloque de PPO, el cual no es miscible, conduce a la macroseparación de fases, porque la interacción entre los bloques de PEO y la matriz epoxídica, no es lo suficientemente fuerte para estabilizar a las nanomicelas a la temperatura de curado utilizada, produciéndose antes de darse la gelificación del sistema, la coalescencia de las nanomicelas, conduciendo a un incremento en el diámetro promedio de las mismas y una disminución en la concentración de partículas dispersas, tal y como se observa en la **figura 5.13**.

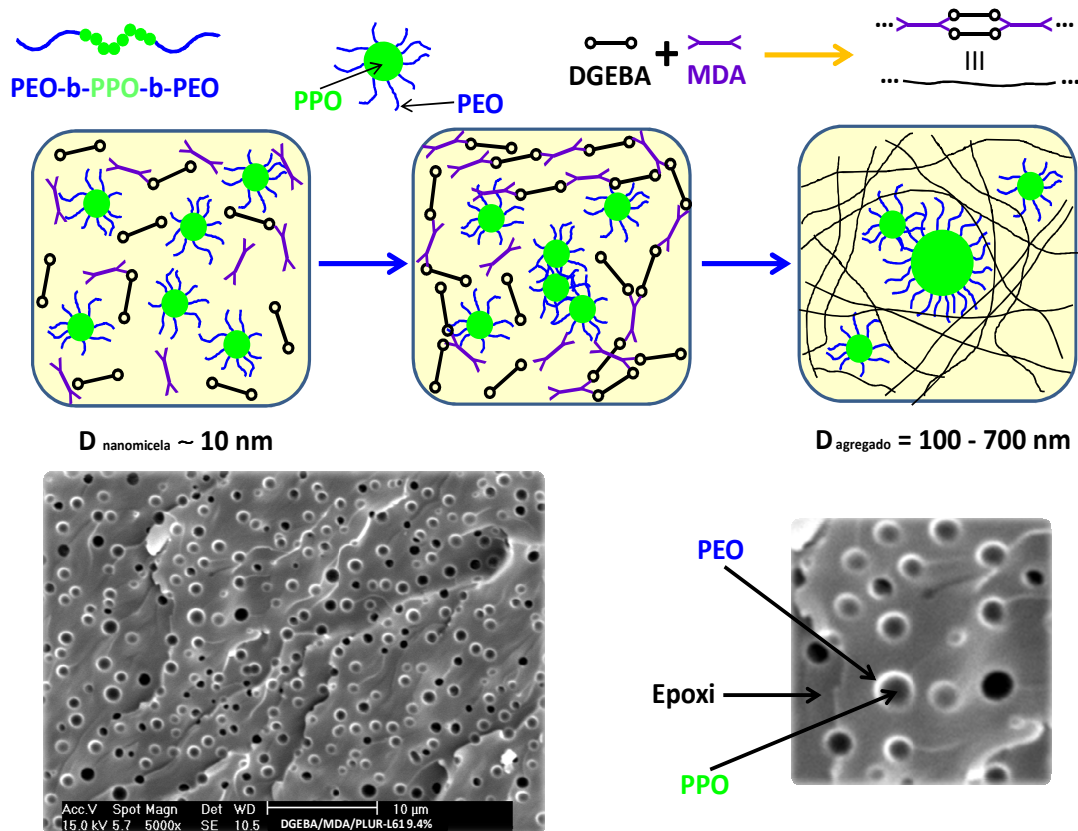


Figura 5.13. Esquema representativo de la macroseparación de fases que se da por coalescencia de las nanomicelas, antes de la gelificación del sistema DGEBA/MDA que contiene al copolímero L61.

Las morfologías de los sistemas modificados con el copolímero tribloque L64 en sus diferentes porcentajes se muestran en las **figuras 5.14., 5.15. y 5.16.**

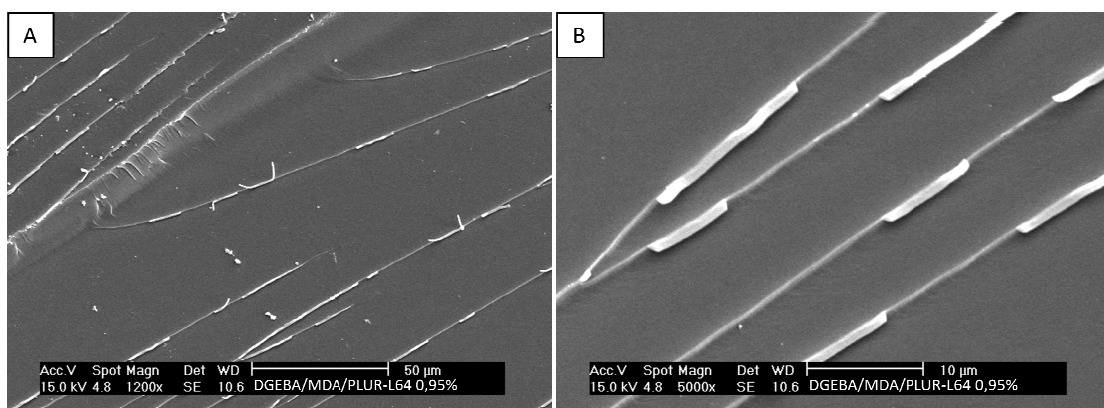


Figura 5.14. Morfología de la superficie de fractura del sistema DGEBA /MDA/ L64 al 0,95% a 1200x (A) y 5000x (B) con el detector de electrones secundarios.

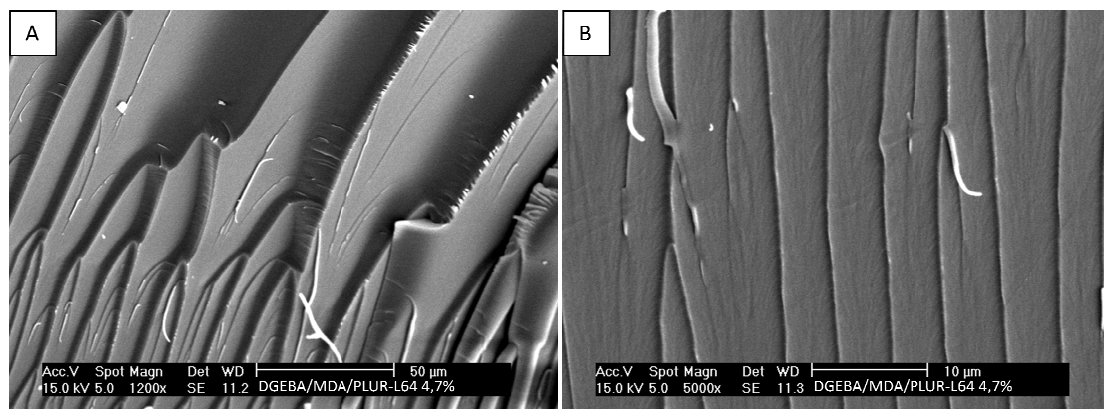


Figura 5.15. Morfología de la superficie de fractura del sistema DGEBA /MDA/ L64 al 4,7% a 1200x (A) y 5000x (B) con el detector de electrones secundarios.

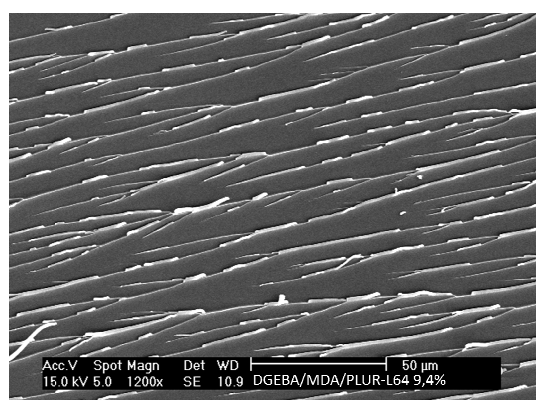


Figura 5.16. Morfología de la superficie de fractura del sistema DGEBA /MDA/ L64 al 9,4% a 1200x con el detector de electrones secundarios.

Todas estas micrografías presentan una estructura diferente, más lisa y con líneas de fractura relativamente paralelas. Se observa que la cantidad de líneas de fractura es mayor a medida que aumenta la concentración del copolímero. Al contrario que en las probetas anteriores, no se aprecian dominios esféricos. Esto se debe a que en el copolímero L64 el contenido de PEO es mayor que en el L61, lo que implica que su afinidad con la resina también sea mayor [de la Caba 2006]. Esto está en consonancia con la transparencia de las probetas con el copolímero L64 observada macroscópicamente en el apartado 5.1.3. La longitud de los brazos de PEO es más grande en comparación con los de L61, y por tanto la interacción producida entre los bloques de PEO y la matriz epoxídica es más fuerte, pudiendo estabilizar las

nanomicelas. No obstante, con este microscopio, no se ha podido observar la presencia de nanomicelas que han sido reportadas en la bibliografía [*de la Caba 2006, Larrañaga 2005 y 2006, Mijovic 2000*]. También cabe resaltar que las condiciones de curado igualmente afectan en gran medida a la morfología final.

En la **figura 5.18.** se muestra la microestructura de la probeta reforzada con PPRL61 al 0,95%. Presenta una estructura homogéneamente distribuida por toda la superficie con fracturas de tipo parabólico. Parece que hay una buena adhesión entre la matriz y el refuerzo. La ausencia de dominios esféricos como los observados en las muestras que contienen el copolímero tribloque L61 al 4,7 y 9,4%, indican que los complejos en la matriz polimérica no se han segregado. Esto implica, de manera indirecta, que el complejo no se ha destruido bajo las condiciones de mezclado y curado, es decir que las ciclodextrinas no se han desenhebrado del copolímero.

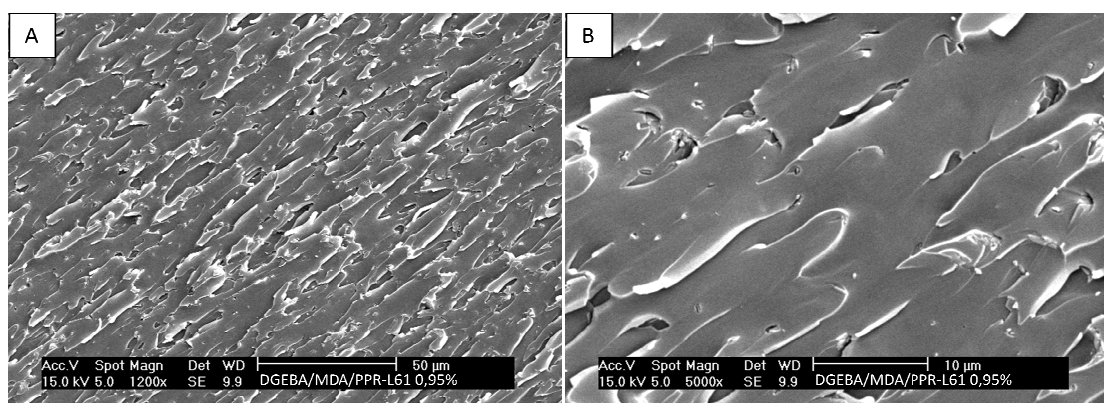


Figura 5.18. Morfología de la superficie de fractura del sistema DGEBA /MDA/ PPRL61 al 0,95% a 1200x (A) y 5000x (B) con el detector de electrones secundarios.

Conforme aumenta la concentración de PPRL61 al 4.7 y 9.4% en el sistema DGEBA/MDA, se obtienen microestructuras más irregulares y rugosas, como puede apreciarse en las **figuras 5.16. y 5.17.** respectivamente. Se identifican con claridad los agregados. La presencia de éstos está en concordancia con el aspecto opaco que presentaba la probeta de PPRL61 al 4,7% (ver apartado 5.1.3). Este tipo de superficies de fractura se han observado también en sistemas epoxi tetraglicidil-4,4,-diaminodifenilmetano (TGDDM) curado con diaminodifenilsulfona (DDS) con

refuerzos de nanoarcilla dispersada mediante mezclado a alta presión (HPM en inglés) [Liu 2005].

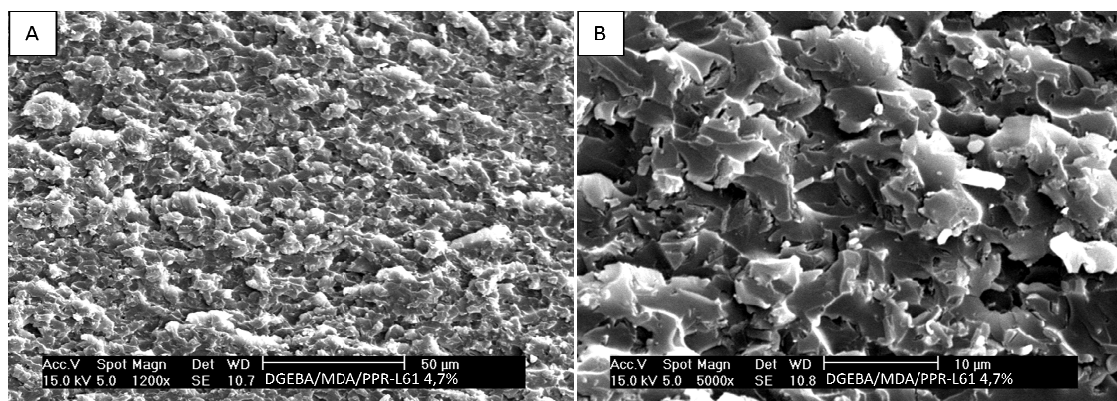


Figura 5.19. Morfología de la superficie de fractura del sistema DGEBA /MDA/ PPRL61 al 4,7% a 1200x (A) y 5000x (B) con el detector de electrones secundarios.

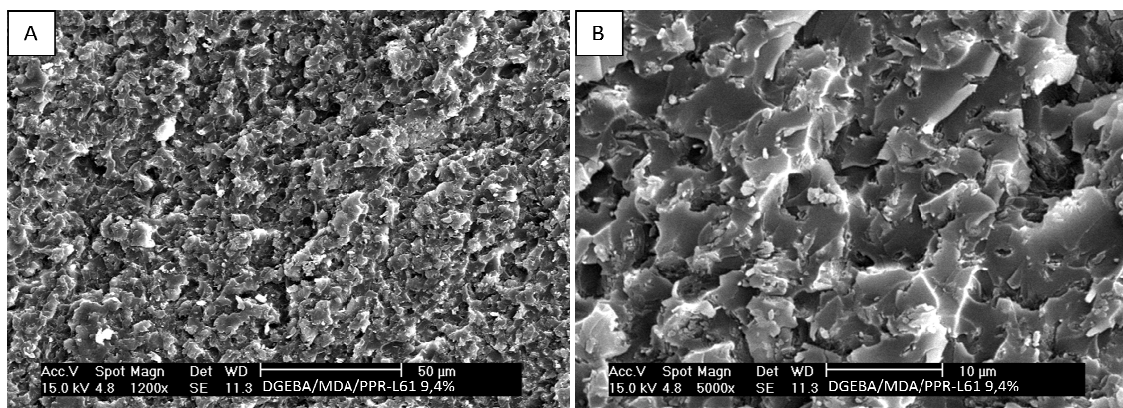


Figura 5.20. Morfología de la superficie de fractura del sistema DGEBA /MDA/ PPRL61 al 9,4% a 1200x (A) y 5000x (B) con el detector de electrones secundarios.

Hay que indicar, que pese a la morfología irregular que presentan estas muestras, el valor del módulo medido por DMTA, (ver apartado 5.4.) aumenta en más de un 30% para una concentración del 4,7 %, con respecto al DGEBA. Esto significa que hay una fuerte interfase entre matriz-refuerzo. Por esa razón se observó la microestructura de la probeta de DMTA, mostrada en la **figura 5.21**, revelando una morfología completamente distinta a la observada en la figura anterior. Esta morfología refleja mejor el valor del módulo medido por DMTA.

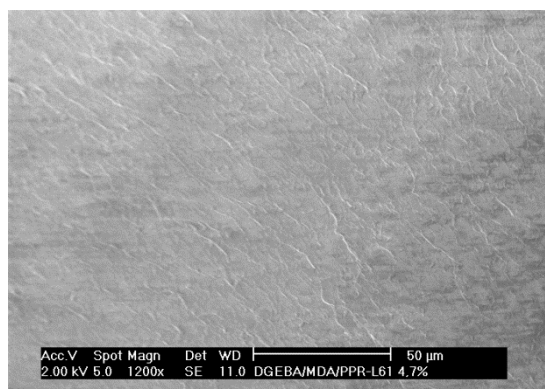


Figura 5.21. Morfología de la superficie de fractura de la probeta correspondiente al sistema DGEBA /MDA/ PPRL61 al 4,7% a 1200x con el detector de electrones secundarios.

La microestructura correspondiente a la probeta reforzada con PPRL64 al 0,95% aparece en la **figura 5.22**. La superficie de fractura es muy similar a las resultantes de ensayos de flexión en tres puntos en sistemas epoxi similares reforzados con caolín [Castrillo 2010]. Es posible apreciar “colas” asociadas a los agregados. Las microcavidades que se observan pueden reflejar agregados de pseudopolirrotaxanos que han sido arrancados durante la fractura del material.

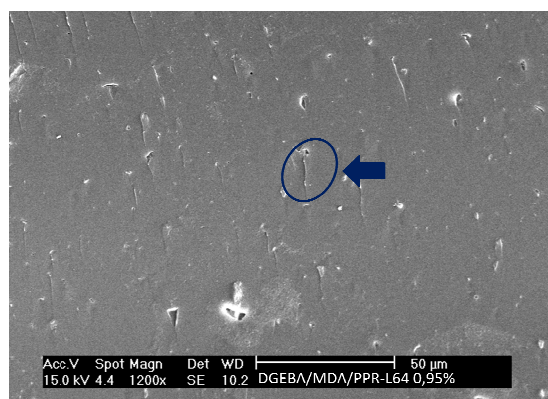


Figura 5.22. Morfología de la superficie de fractura del sistema DGEBA /MDA/ PPRL64 al 0,95% a 1200x con el detector de electrones secundarios.

Cuando la concentración de PPRL64 es del 4,7% (ver **figura 5.23**.), se observa una estructura más rugosa y con mayor cantidad de líneas de fractura. Se aprecian nuevamente microcavidades probablemente asociadas a pseudopolirrotaxanos arrancados durante la fractura.

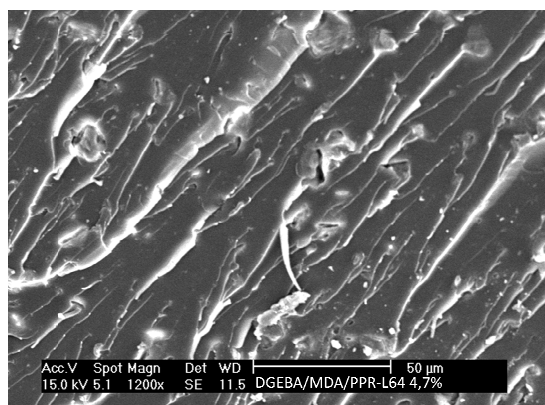


Figura 5.23. Morfología de la superficie de fractura del sistema DGEBA /MDA/ PPRL64 al 4,7% a 1200x con el detector de electrones secundarios.

Para el sistema cuya concentración de PPRL64 es del 9,4% que se muestra en la **figura 5.24**, se identifica una morfología heterogénea y rugosa. Se pueden apreciar microcavidades, pero no colas, ni ningún signo de arrancamiento como los observados en los sistemas con PPRL64 en menor concentración (0,95 y 4,7%). La presencia de diferentes facetas puede conducir a una mejora las propiedades mecánicas, suposición que se comprobará más adelante por DMTA.

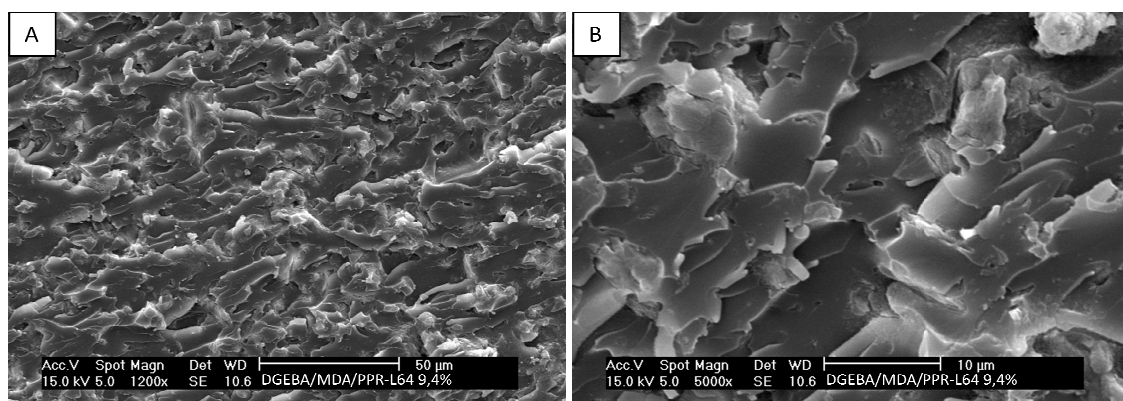


Figura 5.24. Morfología de la superficie de fractura del sistema DGEBA /MDA/ PPRL64 al 9,4% a 1200x (A) y 5000x (B) con el detector de electrones secundarios.

La microestructura del sistema reforzado con MMA13 PPRL61 se presenta en la **figura 5.25. (A)**. Su superficie de fractura es nuevamente similar a la observada en el sistema DGEBA/MDA con un contenido en PPRL64 del 0,95%. Las líneas de fractura presentan características parabólicas con puntos de concentración de tensiones donde previsiblemente se encuentran situados los pseudopolirrotaxanos. Cuando la grieta

encuentra estos puntos, se detiene temporalmente y tiende a arquearse entre las partículas, formando unas “colas” en frente de los mismos.

En cuanto a la morfología del sistema reforzado con MMA14 PPRL61 mostrado en la **figura 5.25. (B)**, se aprecia un mayor número de líneas de fractura, con una estructura también parabólica. Estas líneas tienen diferentes grosores y no son paralelas, lo que implica una mejora en la ductilidad del material.

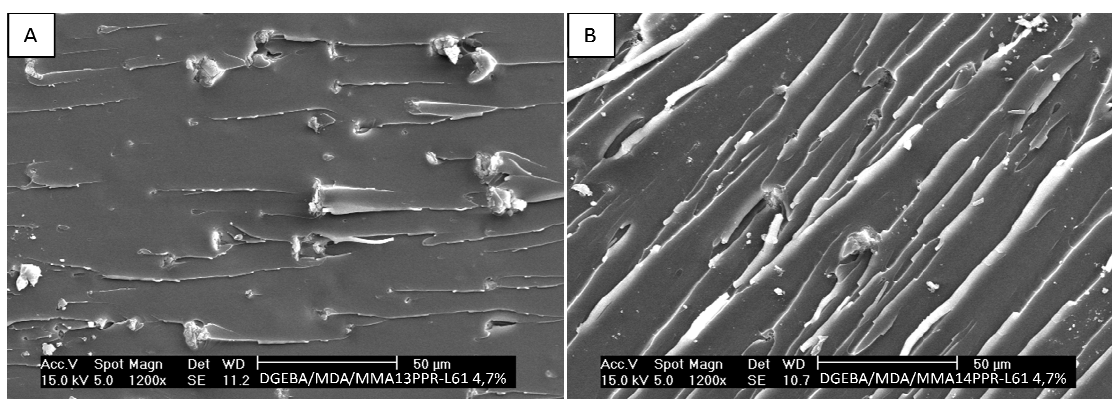


Figura 5.25. Morfología de las superficies de fractura de los sistemas DGEBA /MDA/ MMA13 PPRL61 (A) y DGEBA /MDA/ MMA14 PPRL61 (B) al 4,7% a 1200x con el detector de electrones secundarios.

En la **figura 5.26.** se muestra la morfología de la probeta reforzada con MMA13 PPRL64. Presenta aglomerados que actúan como concentradores de tensiones a partir de los cuales se originan las líneas de fractura que crecen en la dirección de propagación de las grietas. En general, si se compara esta muestra con las demás, en las que se ha incluido polirrotaxanos, se puede observar una diferencia importante, y es que la matriz, aunque presenta líneas de fractura, es claramente más lisa. Comparando el mismo porcentaje e igual copolímero tribloque (PPRL64), cuando se incluyen MMA terminales, no se forman agregados, al menos a esa magnificación (1200 x). La miscibilidad del MMA con el DGEBA, probablemente sea el causante de la desaparición de agregados, pues ambos presentan parámetros de solubilidad similares ($\delta_{\text{DGEBA}}=21 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ y $\delta_{\text{MMA}}=18,27 \text{ (Mpa)}^{1/2}$) [Brandup 2004]. Se han obtenido estructuras muy similares en sistemas epoxi DGEBA curados con dietiltolueno diamina (DETDA), reforzados con nanopartículas de arcilla al 2% [Qi 2006].

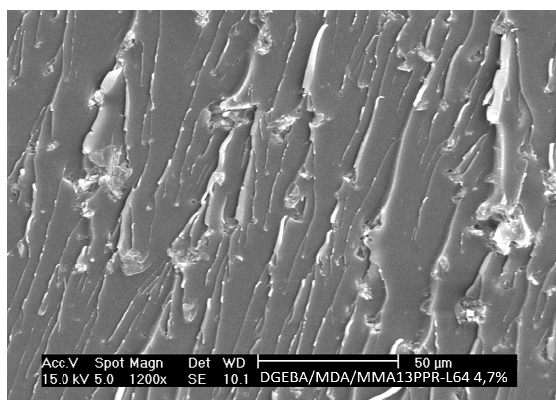


Figura 5.26. Morfología de la superficie de fractura del sistema DGEBA /MDA/ MMA8PPRL64 al 4,7% a 1200x con el detector de electrones secundarios.

Para analizar en mayor profundidad los resultados del estudio morfológico realizado, se van a presentar en los próximos apartados el estudio de las propiedades mecánicas llevado a cabo mediante ensayos por DMTA.

5.4. ANÁLISIS TERMO-MECÁNICO-DINÁMICO (DMTA)

A continuación se detallan los resultados obtenidos a partir de los ensayos por DMTA de los sistemas DGEBA/MDA reforzados con los copolímeros tribloque L61 y L64, sus PPRs correspondientes y los complejos con PMMA terminales. Como ya se explicó en el apartado 5.1.1, para los complejos de L64 se prepararon probetas al 0,95, 4,7 y 9,4%, mientras que en el caso del L61 se prepararon únicamente al 4,7%.

Tal y como se expuso en el capítulo 2, el ensayo se realiza en modo *single cantilever* a una frecuencia de 1 Hz. Se lleva a cabo un barrido de 20°C hasta 220°C a una velocidad de 1°C/min. La fuerza del torque empleado es de 1,1 Nm y el coeficiente de Poisson ν de 0,4 [Pascault 2002]. Las probetas utilizadas son rectangulares de dimensiones 35 mm de largo, 10 mm de ancho y 2 mm de espesor.

El análisis que se presenta a continuación se va a centrar por un lado en el módulo de almacenamiento (E') y por el otro en el factor de pérdidas ($\tan\delta$).

5.4.1 MÓDULO DE ALMACENAMIENTO (E')

Seguidamente se analizan las gráficas correspondientes al módulo de almacenamiento (E') frente a la temperatura para todas las probetas de DMTA ensayadas. El módulo de almacenamiento está relacionado con la rigidez del material. Es una medida de la cantidad de energía de deformación que puede almacenar el polímero. Se va a estudiar en primer lugar la influencia de la concentración del refuerzo y después la influencia de la distinta naturaleza de los sistemas.

a) Efecto de la concentración del refuerzo en el módulo de almacenamiento

En las **figuras 5.27.** y **5.28.** se muestran las curvas del módulo de almacenamiento frente a la temperatura para las probetas reforzadas al 0,95, 4,7 y 9,4% con L64 y PPRL64 respectivamente.

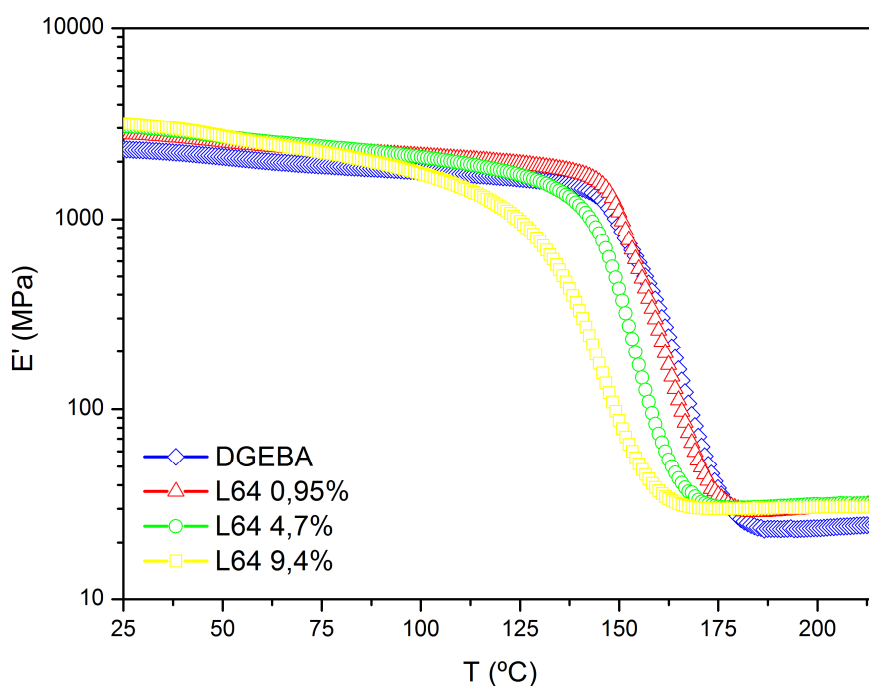


Figura 5.27. Variación del módulo de almacenamiento frente a la temperatura para las probetas reforzadas con L64 al 0,95, 4,7 y 9,4%.

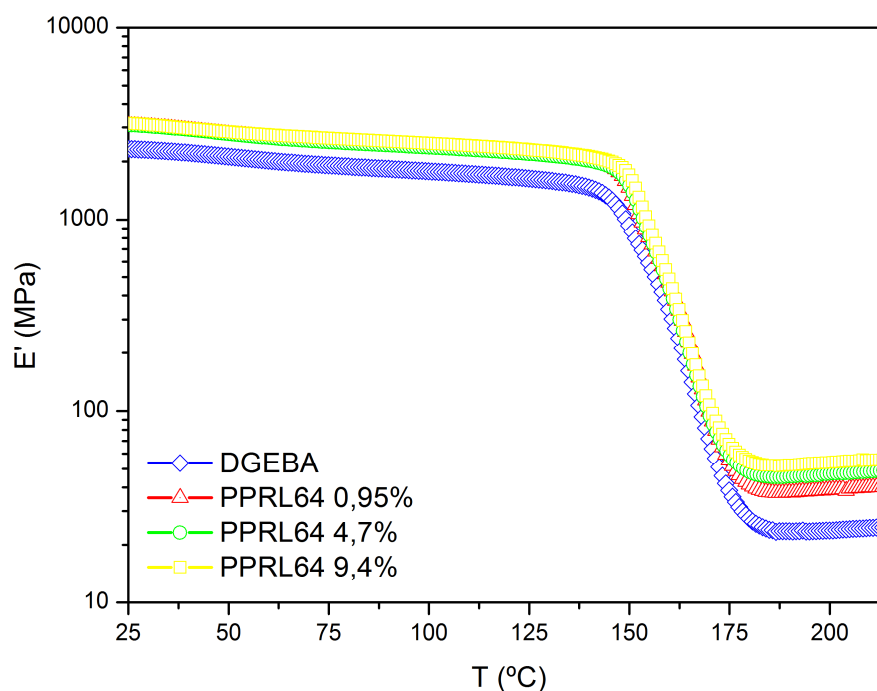


Figura 5.28. Variación del módulo de almacenamiento frente a la temperatura para las probetas reforzadas con PPRL64 al 0,95, 4,7 y 9,4%.

Los valores del módulo de almacenamiento en la región vítrea a 25°C y en la región elastomérica a una temperatura $T=T_g+40$ °C de cada una de las probetas de L64 y PPRL64 se recogen en la **tabla 5.4**, así como los valores de la T_g tomados como el máximo de la $\tan\delta$. El módulo de almacenamiento en la región vítrea está relacionado con el módulo de Young, de modo que cuanto mayor sea el módulo mayor es la rigidez. En la región elastomérica, para termoestables, el módulo se relaciona con el grado de entrecruzamiento de la resina [Morell 2012]. A mayor módulo, mayor es el grado de entrecruzamiento.

Tabla 5.4. Tabla que muestra la temperatura de transición vítrea obtenida por DMTA, así como el módulo de almacenamiento a 25°C y a T_g+40°C de los sistemas reforzados con L64 y PPRL64 al 0,95, 4,7 y 9,4%.

Muestra	%(w/w) final	T _g (°C)	E' a 25°C (MPa)	E' a T _g +40°C (MPa)
DGEBA	---	168,9	2321	24,46
L64	0,95	166	2801	30,87
	4,7	157,8	3067	31,54
	9,4	149,3	3182	30,28
PPRL64	0,95	169,1	3058	39,90
	4,7	167,4	3086	48,04
	9,4	167,9	3149	55,32

Como se puede observar en los resultados de la tabla 5.4, el módulo de almacenamiento (E') en la región vítrea ($T < T_g$), para todos los refuerzos utilizados aumenta entre un 25 y un 30 % respecto al valor de E' del sistema DGEBA/MDA. Ese aumento se puede deber a la interacción de los bloques de PEO presentes en el copolímero y en el PPR, con la matriz epoxídica, a través de la formación de enlaces de hidrógeno entre el oxígeno del bloque de PEO y los grupos hidroxilo que se generan en la reacción de curado [Larrañaga 2006]. Se observa así mismo, que a medida que se incrementa la concentración del copolímero L64, el valor de E' también aumenta, por lo que se experimenta una mejora en la rigidez con respecto al sistema DGEBA/MDA no modificado. Al aumentar el porcentaje de L64 también se observa que se alcanza antes la región de transición vítrea confirmando otros resultados encontrados en la bibliografía [Larrañaga 2005 y 2006], donde se concluye que el copolímero tribloque L64, ejerce un efecto plastificante en el sistema. A pesar de que las microestructuras observadas por SEM, para los sistemas que contienen L64 como refuerzo, revelaron la ausencia de microdominios esféricos, no se descarta la separación de fases a nivel nanométrico, tal y como se encuentra recogido en la literatura [Larrañaga 2005 y 2006]. Podría ocurrir que en esas zonas nanosegregadas, la cadena polimérica tuviese más movilidad, haciendo que la T_g disminuya. Cuando se introduce PPRL64 en el sistema, se puede observar que el incremento de su concentración también mejora E'. Ese aumento puede ser debido no sólo a las interacciones de los grupos PEO presentes en el complejo, sino también a la presencia de los grupos hidroxilo que tienen las ciclodextrinas localizadas en el bloque de PPO, con la cadena de DGEBA [Guo 2001].

Asimismo, se observa que los valores de T_g permanecen prácticamente constantes respecto al sistema DGEBA/MDA, conforme aumenta el porcentaje de complejo, muy probablemente debido a la estructura rígida que se presupone que tienen los complejos. Por lo tanto, la presencia del PPR no ejerce ningún efecto plastificante, observándose que se alcanza la región vítrea a la misma temperatura.

Este hecho parece indicar asimismo, que no se deben formar las nanoplaquetas que se describen en la literatura [Huang 2008, Tsai 2010], ya que de formarse esas estructuras supramoleculares, la presencia de grupos hidroxilo disponibles para formar interacciones con las cadenas epoxídicas, sería menor. Según Wang et al. [Wang 2011], la ruptura de las nanoplaquetas se produce en la presencia de ciertos disolventes, como son DMSO, DMF y NaOH 0.5M, los cuales rompen las interacciones de enlaces de hidrogeno, entre CDs adyacentes del complejo. Si se asume que el DGEBA presenta un comportamiento similar al DMSO, ya que presenta un parámetro de solubilidad parecido ($\delta = 21 \text{ MPa}^{1/2}$) [Riddick 1986], en DGEBA, se deberán romper también los enlaces de hidrogeno entre CDs adyacentes, y por ende no se formarán las nanoplaquetas. En la **figura 5.29**, se muestra un esquema representativo de cómo quedarían los pseudopolirotaxanos en el sistema DGEBA/MDA.

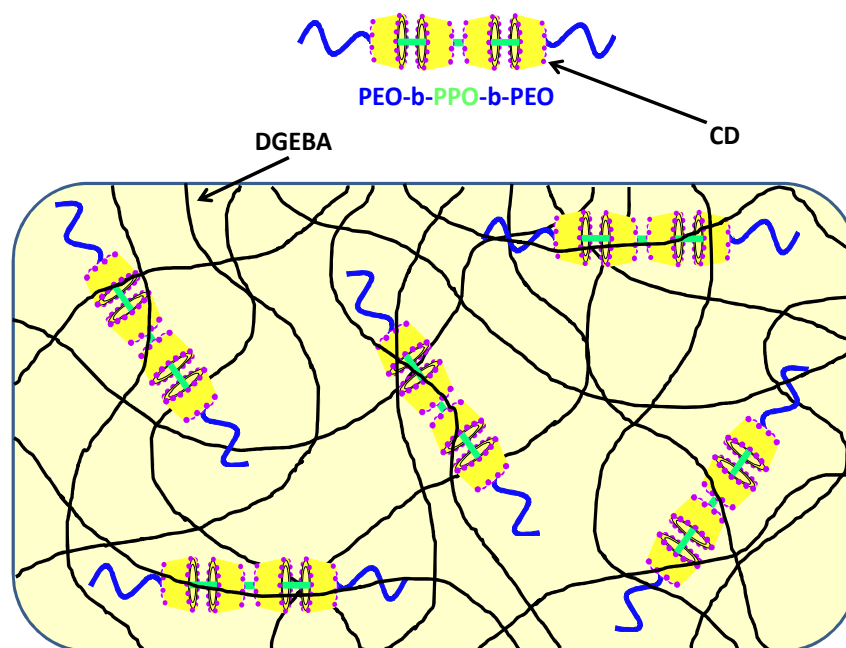


Figura 5.29. Esquema representativo de la disposición espacial de los pseudopolirotaxanos en la resina entrecruzada.

En la región elastomérica ($T > T_g$), para los sistemas modificados con el copolímero L64 se observa un ligero aumento de E' respecto al DGEBA/MDA sin refuerzos. En esta región, ese aumento puede ser debido a una mayor interpenetración de los bloques de PEO en la resina epoxídica [Morell 2012]. Como puede comprobarse en la **tabla 5.4**, el aumento de E' , es independiente de la concentración del copolímero, ya que los valores tomados a la temperatura de $T_g + 40^\circ\text{C}$ son prácticamente iguales para los tres porcentajes estudiados. En cambio, para los sistemas reforzados con PPRL64, la cantidad de pseudopolirrotaxano sí influye en el valor de E' en la región elastomérica, de manera que éste aumenta conforme mayor es la concentración de PPRL64.

b) Efecto de la naturaleza del refuerzo en el módulo de almacenamiento

Las curvas del módulo de almacenamiento frente a la temperatura de los sistemas DGEBA/MDA reforzados al 4,7% con L61 y L64, sus correspondientes PPRs, así como aquellos PPRs con brazos de PMMA se representan a modo comparativo en las **figuras 5.30. y 5.31**:

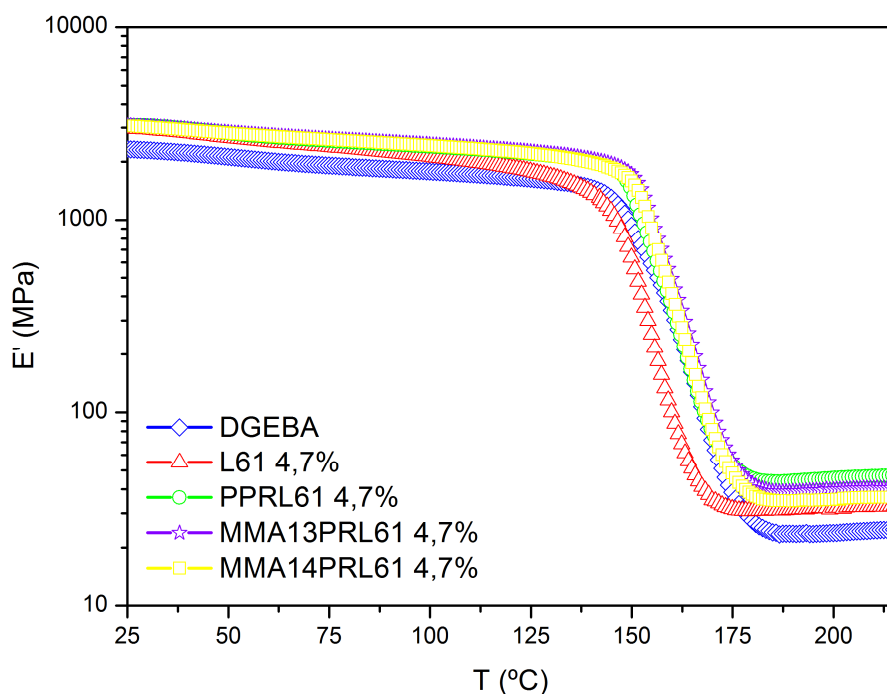


Figura 5.30. Variación del módulo de almacenamiento frente a la temperatura para todos los sistemas reforzados al 4,7% con complejos derivados del L61.

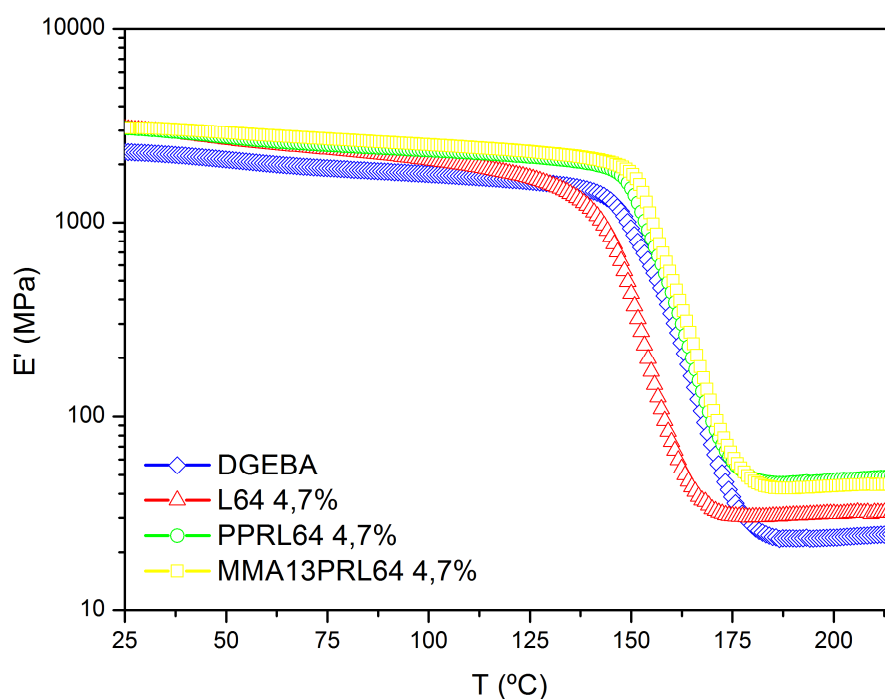


Figura 5.31. Variación del módulo de almacenamiento frente a la temperatura para todos los sistemas reforzados al 4,7% con complejos derivados del L64.

En la **tabla 5.5.** se presentan los valores del módulo de almacenamiento en la región vítrea a 25°C y en la región elastomérica a una temperatura $T=T_g+40\text{ °C}$ de cada uno de los sistemas reforzados al 4,7% con L61 y L64, con sus PPRs y con cadenas de PMMA.

Tabla 5.5. Tabla que muestra la temperatura de transición vítrea obtenida por DMTA, así como el módulo de almacenamiento a 25 y a $T_g+40\text{°C}$ de los sistemas reforzados al 4,7% con L61 y L64, con sus PPRs y con cadenas de PMMA.

Muestra	%(w/w) final	T_g (°C)	E' a 25°C (MPa)	E' a $T_g+40\text{°C}$ (MPa)
DGEBA	---	168,9	2321	24,46
L61	4,7	160,3	2967	35,37
PPRL61	4,7	165,8	3113	46,18
MMA13 PPRL61	4,7	168,4	3116	40,48
MMA14 PPRL61	4,7	167,8	3066	36,19
L64	4,7	157,8	3067	31,54
PPRL64	4,7	167,4	3086	48,04
MMA13 PPRL64	4,7	168	3102	44,62

Como se puede observar en la tabla 5.5., el módulo de almacenamiento (E') en la región vítrea ($T < T_g$), para todos los sistemas modificados tanto con los copolímeros L61 y L64 como con sus pseudopolirrotaxanos, se vuelve a apreciar una mejora entre un 25 y un 30%, respecto al del sistema DGEBA/MDA. No se observa ninguna mejora significativa con la incorporación de los brazos de PMMA en los pseudopolirrotaxanos, en el valor de E' , exceptuando los valores de T_g , que para el sistema que contiene PPRL61 con brazos terminales de PMMA, mejora entre 2 y 3°C respecto al sistema del PPRL61.

En cuanto al valor de E' en la región elastomérica ($T > T_g$), para todos los sistemas aumenta entre un 40 y un 90%, respecto al valor de E' en el sistema DGEBA/MDA, observándose que en el caso de los refuerzos basados en el copolímero L61, el valor más elevado de E' se registra para el PPRL61, por lo que sugiere que este complejo debe tener una mayor interpenetración en la matriz epoxídica que el complejo con brazos terminales de PMMA. Lo mismo ocurre con el sistema que contiene PPRL64.

4.5.2. FACTOR DE PÉRDIDAS ($\tan \delta$)

A continuación se analizan las curvas correspondientes al factor de pérdidas ($\tan \delta$) en función de la temperatura para todas las probetas ensayadas. La forma de estas curvas esta relacionada con los cambios estructurales introducidos por el refuerzo utilizado [Gerard 1991]. Uno de los parámetros fundamentales que se recoge en este tipo de curvas es la T_g , cuyo valor se toma en el punto máximo de la curva. Nuevamente se va a estudiar por un lado la influencia de la concentración del refuerzo y por otro lado la influencia de la naturaleza del mismo.

a) Efecto de la concentración del refuerzo en el factor de pérdidas

En las **figuras 5.32. y 5.33.** se representa la variación del factor de pérdidas ($\tan \delta$) en función de la temperatura para los sistemas DGEBA/MDA reforzados con L64 y PPRL64 respectivamente al 0,95, 4,7 y 9,4%.

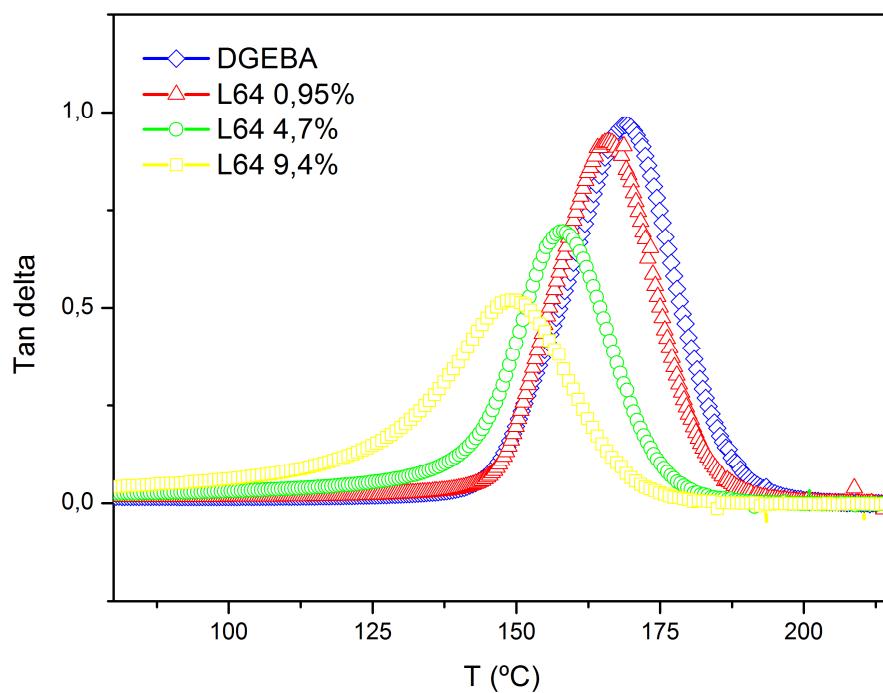


Figura 5.32. Variación del factor de pérdidas frente a la temperatura para las probetas reforzadas con L64 al 0,95, 4,7 y 9,4%.

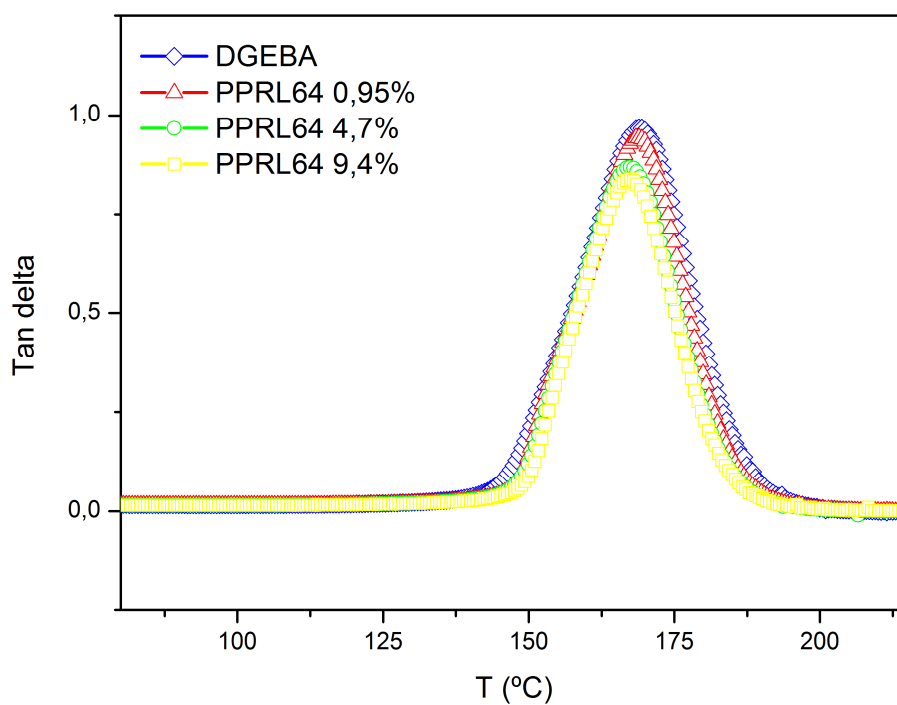


Figura 5.33. Variación del factor de pérdidas frente a la temperatura para las probetas reforzadas con PPRL64 al 0,95, 4,7 y 9,4%.

En la **tabla 5.6.**, se recogen los valores de la intensidad máxima de pico, de la T_g , así como de la anchura de la curva a la altura media del pico para los diferentes sistemas modificados con L64 y PPRL64. La intensidad del pico está relacionada con la movilidad de las cadenas del material y por tanto, con la densidad de entrecruzamiento, de manera que esta densidad es mayor cuanto menor sea la altura del pico. La anchura de la curva a la altura media del pico, también se relaciona con la densidad de entrecruzamiento, así como con la mejor o peor dispersión del refuerzo en la matriz. Así que a mayor densidad de entrecruzamiento, menos intenso será el pico y la anchura a la altura media, será mayor [Gerard 1991, Cao 1993], indicando asimismo una mayor heterogeneidad del refuerzo en la matriz [Gerard 1991].

Tabla 5.6. *Tabla que muestra la intensidad máxima del pico, la temperatura de transición vítrea y la anchura de la curva a la altura media del pico para los sistemas reforzados con L64 y PPRL64 al 0,95, 4,7 y 9,4%.*

Muestra	%(w/w) final	Tan δ (h_{max})	T_g (°C)	Ancho a la altura media del pico
DGEBA	---	0,97	168,9	21,8
L64	0,95	0,93	166,0	20,5
	4,7	0,70	157,8	19,2
	9,4	0,52	149,3	26,2
PPRL64	0,95	0,95	169,1	20,8
	4,7	0,87	167,4	20,2
	9,4	0,83	168,0	19,8

Para los sistemas modificados con el copolímero L64, a medida que su concentración aumenta, los picos de las curvas se desplazan hacia la izquierda de manera significativa. Esto implica que la introducción del L64 hace disminuir la T_g con respecto al sistema DGEBA/MDA (ver **Tabla 5.6.**). Por lo tanto, el L64 puede estar actuando como plastificante, provocando que las cadenas se muevan con mayor facilidad y que consecuentemente la T_g sea menor. En cuanto a la intensidad del pico, éste disminuye notablemente conforme aumenta la concentración de copolímero L64. Luego cabe esperar que el grado de entrecruzamiento aumente. No obstante, como se comentó en el apartado 4.2.2, no fue posible obtener el calor de polimerización íntegro de los curados isoterms realizados, aunque sí se obtuvo una tendencia en esos valores. Se observó que conforme aumentaba el porcentaje de copolímero, el calor desprendido era menor,

incluso por debajo del sistema DGEBA/MDA, y por tanto el grado de entrecruzamiento debería ser menor. Esto determinó que la disminución observada en el pico de $\tan \delta$, y por tanto el aumento de la densidad de entrecruzamiento, sólo se puede deber a nuevos puntos de unión físicas, generados por las interacciones favorables producidas a través de los enlaces de hidrogeno, que se producen entre los grupos hidroxilo creados en el curado y los oxígenos de la cadena de PEO del copolímero. La anchura a la altura media del pico es prácticamente la misma para los sistemas reforzados con L64, observando que con un porcentaje del 9,4%, es algo mayor en comparación con el sistema DGEBA/MDA. Esto parece indicar que en ese caso particular el refuerzo está peor disperso en la matriz.

Por su parte, la incorporación del PPRL64 no desplaza las curvas, por lo que los valores de la T_g están muy próximos a la T_g del DGEBA/MDA sin reforzar. La intensidad del pico decrece ligeramente a mayor concentración del PPRL64, aunque prácticamente permanece constante. Y la anchura a la altura media del pico apenas varía conforme aumenta la concentración del pseudopolirrotaxano, por lo que en todos los casos, se supone que la homogeneidad de los sistemas es prácticamente la misma.

b) Efecto de la naturaleza del refuerzo en el factor de pérdidas

Las **figuras 5.34.** y **5.35.** muestran la variación del factor de pérdidas frente a la temperatura para los sistemas DGEBA/MDA modificados al 4,7% con L61 y L64, con sus PPRs y con cadenas de PMMA.

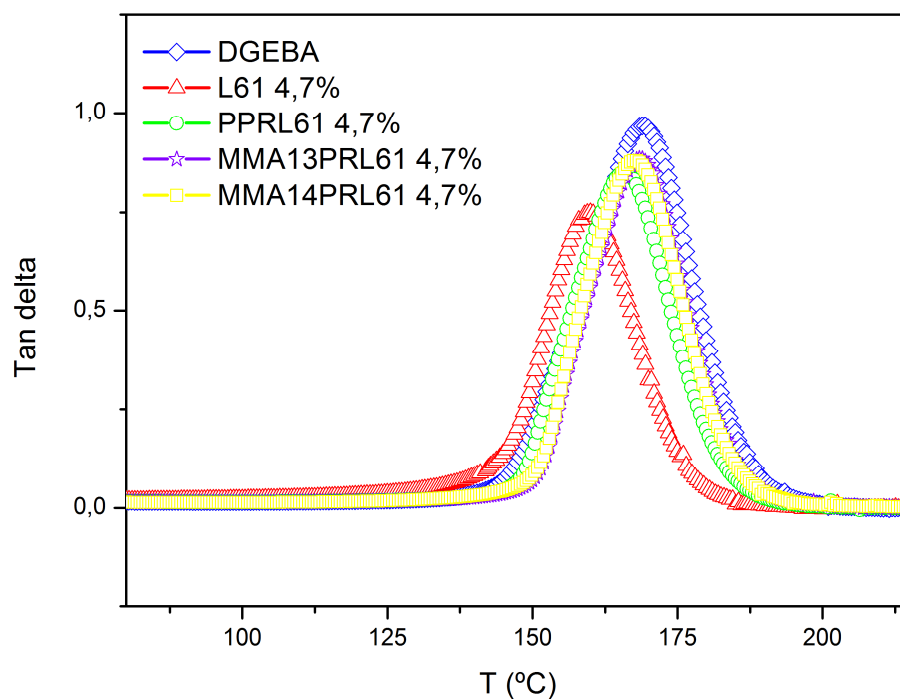


Figura 5.34. Variación del factor de pérdidas frente a la temperatura para todos los sistemas reforzados al 4,7% con complejos derivados del L61.

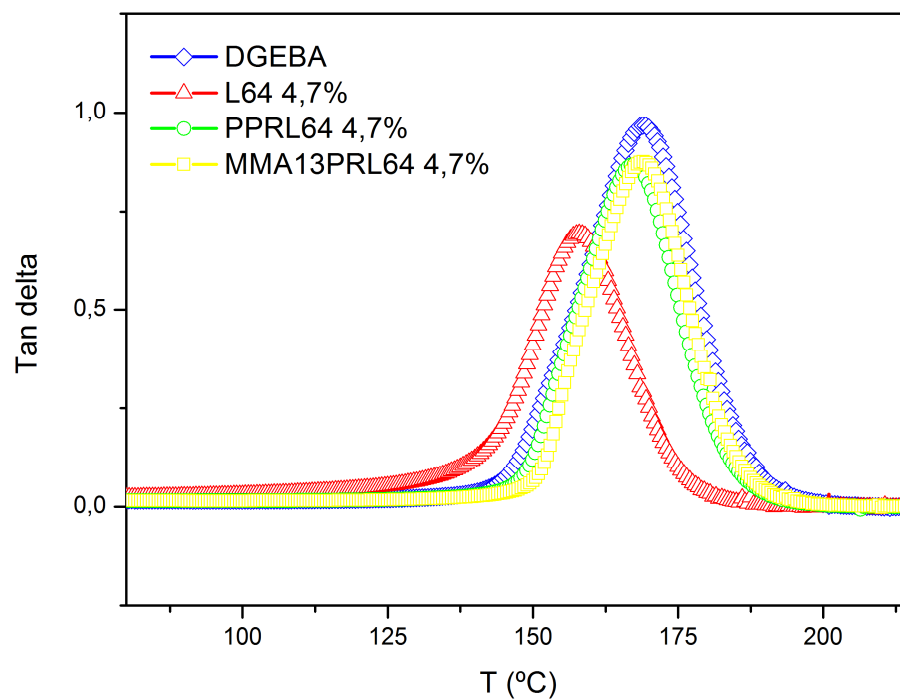


Figura 5.35. Variación del factor de pérdidas frente a la temperatura para todos los sistemas reforzados al 4,7% con complejos derivados del L64.

La siguiente tabla muestra los valores de la intensidad máxima de pico de la curva, la T_g , así como el ancho de la curva a la altura media del pico para las muestras de naturaleza distinta analizadas:

Tabla 5.7. *Tabla que muestra la intensidad máxima del pico, la temperatura de transición vítrea y la anchura de la curva a la altura media del pico para los sistemas reforzados al 4,7% con L61 y L64, con sus PPRs y con cadenas de PMMA.*

Muestra	%(w/w) final	Tan δ (h_{max})	T_g (°C)	Ancho a la altura media del pico
DGEBA	---	0,97	168,9	21,8
L61	4,7	0,64	160,3	18,4
PPRL61	4,7	0,85	165,8	19,7
MMA13 PPRL61	4,7	0,89	168,4	19,9
MMA14 PPRL61	4,7	0,88	167,8	19,8
L64	4,7	0,70	157,8	19,2
PPRL64	4,7	0,87	167,4	20,2
MMA14 PPRL64	4,7	0,88	169,0	20,3

Para los sistemas modificados con el copolímero L61 y sus complejos derivados, se observa que la naturaleza del refuerzo, efectivamente influye en la T_g , de forma que en el caso del sistema reforzado con L61 la curva se desplaza significativamente hacia la izquierda, por lo que la T_g disminuye en comparación con el sistema DGEBA/MDA sin reforzar. Con la incorporación del PPRL61 la T_g disminuye ligeramente, y para los complejos con brazos de PMMA la T_g se mantiene constante con respecto al sistema DGEBA/MDA sin refuerzos. En lo referente a la intensidad del pico, es menor para el sistema con L61, mientras que las muestras con PPRL61 y con cadenas de PMMA presentan intensidades de pico mayores y más cercanas a la del sistema DGEBA/MDA. La anchura de la curva a la altura media del pico, es similar para todos los sistemas. Luego se infiere que la dispersabilidad de los refuerzos en la matriz es buena.

En cuanto a los sistemas reforzados con el copolímero L64 y sus complejos asociados, también se observa un desplazamiento de la curva hacia la izquierda para el sistema modificado con L64, luego la T_g disminuye. La curva apenas se desplaza para el PPRL64 y para el sistema con brazos de PMMA, por lo que la T_g permanece constante. Se vuelve a observar la misma variación de la intensidad y la anchura del pico en los

sistemas que contienen los refuerzos derivados del L64, que en los sistemas que contienen a los refuerzos derivados del copolímero L61. La intensidad de pico no decrece prácticamente con respecto al sistema DGEBA/MDA, salvo para el L64. El ancho de la curva a la altura media no varía apenas.

Capítulo 6: Conclusiones y trabajos futuros

En el último capítulo de este trabajo se van a exponer las conclusiones finales de cada uno de los experimentos llevados a cabo. Para finalizar se plantearán una serie de posibles trabajos futuros.

6.1. CONCLUSIONES

Basándonos en el trabajo realizado, se pueden extraer las siguientes conclusiones más relevantes:

Síntesis y Caracterización de los pseudopolirrotaxanos

1. La presencia de los bloques laterales de PEO del copolímero, juegan un papel muy importante en la estabilización de los complejos, observándose que el número de CDs que entra por cadena polimérica, es mayor conforme aumenta el número de unidades de óxido de etileno, impidiendo por tanto la descomplejación de los complejos, al formar enlaces de hidrógeno intermoleculares entre las distintas cadenas de complejos.
2. Las CDs forman complejo con el copolímero tribloque, estabilizándolos, ya que estos descomponen antes que los complejos. Las CDs se localizan en el bloque central de PPO adquiriendo una cristalización de tipo canal, con una disposición cabeza-cola/cola-cabeza ya que así se incrementa el número de enlaces de hidrógeno intramoleculares, lo que le da la estabilidad termodinámica necesaria para que se formen.

Síntesis y caracterización de los complejos con brazos terminales de PMMA

3. La síntesis llevada a cabo mediante ATRP de los pseudopolirrotaxanos para incorporarles brazos terminales de PMMA, determina que independientemente de la relación de unidades EO/PO del copolímero, prácticamente se adicionan el mismo número de unidades de MMA.
4. La cantidad de CDs presentes por cadena polimérica es inferior a la obtenida para los complejos sin brazos de PMMA. Debido a las condiciones de síntesis

empleadas, se rompen los enlaces de hidrógeno entre CDs adyacentes que se encuentran en el bloque de PPO, provocando la descomplejación de las CDs, y estableciéndose una situación de compromiso entre la velocidad de adición del monómero de MMA y la velocidad de descomplejación de las CDs.

Formación de las estructuras supramoleculares

5. Los complejos se pueden agregar a través del bloque central de PPO que contiene a las CDs, adquiriendo unas morfologías singulares, a partir de su disolución en acetona, cloroformo y tolueno, y posterior evaporación del disolvente.
6. Las microestructuras observadas se forman independientemente del carácter hidrofóbico o hidrofílico que presente el sustrato donde han sido depositadas las disoluciones.
7. La longitud de los bloques de PEO, definen las microestructuras obtenidas, ya que conforme menor es la longitud de ese bloque, se obtienen estructuras más definidas y regulares.
8. Para todos los complejos basados en el copolímero L61, se observa la aparición de pequeños paralelepípedos similares a los obtenidos en la bibliografía, aunque de dimensiones mayores. Asimismo el tamaño de estos cristales disminuye al incorporar al complejo, brazos terminales de PMMA.
9. Con los complejos basados en el copolímero L64, se observan estructuras alveolares y laminares de espesor fino. Cuando se incorporan brazos de PMMA no se observan estructuras tan definidas.

Miscibilidad de las mezclas DGEBA/copolímero y DGEBA/pseudopolirrotaxano

10. Desde un punto de vista macroscópico, todas las mezclas de ambos copolímeros en DGEBA, son transparentes y homogéneas, en todos los porcentajes preparados. En cambio, las mezclas que contienen pseudopolirrotaxanos, presentan un aspecto homogéneo y translúcido, aumentando su opacidad conforme aumenta el porcentaje de complejo.

- 11.** Se observa una única transición para las mezclas que contienen copolímero como refuerzo. Aunque la T_g observada disminuye conforme aumenta el porcentaje de copolímero, indicando que éste debe ejercer un efecto plastificante en la mezcla. Asimismo la anchura de la transición revela que debe haber ciertas heterogeneidades a nivel microscópico que no son detectadas por la técnica de DSC. Quedando confirmado al observar la desviación positiva de los datos experimentales ($1/T_g$) con el ajuste teórico de la ecuación de Fox.
- 12.** Para las mezclas que contienen pseudopolirrotaxanos, se observa una sola transición, independientemente de la naturaleza del complejo, observándose además que la presencia de éste apenas varía la T_g del DGEBA puro. Esto parece indicar que hay una buena interacción complejo-cadenas de DGEBA. Asimismo la anchura de la transición permanece constante en todos los casos, lo cual parece indicar que debe haber homogeneidad a nivel microscópico. Todas las mezclas son consideradas homogéneas.

Curado de las mezclas

- 13.** La presencia de ambos copolímeros en el sistema DGEBA/MDA, influyen en el pico de polimerización, retrasándolo conforme aumenta el porcentaje de copolímero. Este retraso es atribuido a la formación de enlaces de hidrógeno entre los oxígenos presentes en los bloques de PEO del copolímero, y los grupos hidroxilo de la resina, lo cual inhibe el proceso de autocatálisis. Asimismo se observa que los copolímeros ejercen un efecto plastificante al disminuir la T_g de los sistemas DGEBA/MDA.
- 14.** La presencia de todos los pseudopolirrotaxanos en el sistema DGEBA/MDA, no parece influir en el pico de polimerización. Excepto para los porcentajes al 9.4 % (w/w) del PPRL61 y PPRL64, donde se observa un ligero retraso del pico, el cual es más acentuado para el PPRL61 en el cual parece que cobra importancia la elevada viscosidad que tiene la mezcla.
- 15.** Todos los sistemas DGEBA/MDA que contienen pseudopolirrotaxanos, no hace disminuir la T_g de los sistemas, en ninguno de los porcentajes preparados, excepto

para PPRL61 al 4.7 %(w/w). Esto parece indicar que cuando el copolímero forma complejo con la CD, a consecuencia de su estructura rígida, desaparece el efecto plastificante de los copolímeros. La presencia de los complejos con brazos terminales de PMMA, no aporta ninguna mejora significativa en la T_g de los sistemas.

Morfología de los sistemas curados

16. La incorporación del copolímero L61 al sistema DGEBA/MDA, conduce a una macroseparación de fases, la cual es más acusada conforme aumenta el porcentaje. El copolímero L61 se agrega al inicio del curado, formando nanomicelas, las cuáles coalescen por la débil interacción entre los bloques de PEO del copolímero y la matriz epoxídica, formando macroagregados antes de llegar a la gelificación del sistema.
17. La morfología de la matriz epoxídica que contiene copolímero L64, revela la ausencia de una separación macrofásica, debido a que los bloques de PEO son más grandes que los del L61 y hacen que la interacción con la matriz epoxídica sea lo suficientemente fuerte como para estabilizar las nanomicelas que se forman.
18. La presencia de los pseudopolirrotaxanos en la matriz epoxídica cambia radicalmente la morfología de los sistemas, ya que la ausencia de dominios esféricos cómo los observados para el copolímero L61, indica que durante las etapas de mezclado y curado, los complejos han mantenido en todo momento la integridad estructural y las CDs no se han desenhebrado del copolímero.
19. Asimismo todas las superficies de fractura analizadas que contienen pseudopolirrotaxanos como refuerzo en la matriz epoxídica, independientemente de la naturaleza del complejo, presentan superficies heterogéneas y más rugosas, donde se aprecian agregados donde pueden estar localizados los complejos.

20. Independientemente del porcentaje empleado de copolímero L64, su incorporación al sistema DGEBA/MDA, mejora E' entre un 25 y un 30% en la región vítrea. Parece indicar que debe haber una buena interacción de los bloques de PEO con la matriz epoxídica, la cual se ve confirmada por una disminución en la intensidad del pico de $\tan\delta$. A pesar de esa interacción, la T_g del sistema DGEBA/MDA disminuye conforme aumenta el porcentaje de L64, indicando que el copolímero ejerce un efecto plastificante, confirmando así la variación observada por DSC.
21. La presencia de PPRL64 también hace aumentar E' en la región vítrea entre un 25 y un 30% respecto del E' del sistema DGEBA/MDA. El aumento debe estar favorecido no sólo por la interacción favorable entre los bloques de PEO y la matriz epoxídica, sino que también por una interacción producida entre los grupos hidroxilo de la CD del complejo y la cadena de DGEBA. Esta interacción complementaria, indicaría que los complejos no se deben encontrar autoasociados en forma de nanoplaquetas, sino que más bien estarían aislados para favorecer el contacto con la matriz epoxídica. Además ambas interacciones consiguen mantener prácticamente constante la T_g , por lo que la formación del complejo elimina el efecto plastificante que ejercía el copolímero L64.
22. La presencia de los pseudopolirrotaxanos con brazos terminales de PMMA, no introduce ninguna mejora significativa ni en el valor de E' en la región vítrea ni en la T_g respecto a los valores obtenidos para los complejos sin brazos de PMMA. Excepto para el sistema que contiene PPRL64-MMA13, donde se observa un ligero aumento de 2 ó 3°C en la T_g al compararlo con PPRL64.

6.2. TRABAJOS FUTUROS

A continuación se proponen una serie de trabajos futuros para complementar el trabajo realizado:

En primer lugar, se espera completar los ensayos de DMTA para todas las muestras, es decir, preparar y ensayar probetas de los sistemas modificados con el copolímero tribloque L61 y su correspondiente pseudopolirrotaxano al 1,2 y 9,4%. Igualmente es conveniente realizar ensayos de DMTA a bajas temperaturas para analizar el comportamiento de los sistemas en esas condiciones de servicio.

Además puede ser interesante realizar ensayos de tenacidad para estudiar si la adición de pseudopolirrotaxanos mejora la tenacidad.

También se espera determinar el grado de conversión para todos los sistemas estudiados mediante la monitorización de la reacción de curado por FTIR.

Por último, se espera analizar todas las muestras curadas empleando el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) para intentar ver los microdominios de los sistemas modificados con el copolímero tribloque L64, ya que por Microscopía Electrónica de Barrido no se han podido observar esos microdominios.

Bibliografía

- Araki 2006** J. Araki, K. Ito, in “*Polyrotaxane Derivatives. I. Preparation of Modified Polyrotaxanes with Nonionic Functional Groups and Their Solubility in Organic Solvent*”, *Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry* **44** 6312–6323 (2006).
- Atencia 2006** J.J. Atencia Frías en “*Síntesis de polirrotaxanos como Nanorreforzados en Resinas Epoxídicas*”. Diploma de Estudios Avanzados, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés (2006).
- Bender 1978** M.L. Bender, M. Komiyama in “*Cyclodextrin Chemistry*”. Springer-Verlag, Berlin (1978).
- Brandup 2004** J. Brandup, E.H. Immergut, E.A. Grulke in “*Polymer Handbook*”, 4th Edition, Wiley, New York (2004).
- Callister 1998** W.D. Callister en “*Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*”. Reverté S.A. vol 1 (1998).
- Cao 1993** Z. Cao, J. Galy, J. F. Gerard, H. Sautereau in “*Crosslink Density of Epoxy/Amine Networks: I-Kinetics of Network Formation and Dynamic Mechanical Behaviour in the Glass Transition Region*”. *Polymer Network Blends*, **4**(1) 15-24 (1993).
- Castrillo 2010** P.D.Castrillo en “*Preparación, Caracterización, y Análisis de Materiales Nanocompuestos basados en Sistemas Epoxi-caolín*”. Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés (2010).
- Chartoff 2009** R. Chartoff, J.D. Menczel, S.H. Dillman, in “*Dynamic Mechanical Analysis (DMA)*” from the book “*Thermal Analysis of Polymers*”, Editors: J.D. Menczel, R.B. Prime, John Wiley & Sons, inc., (2009)
- De la Caba 2006** K. de la Caba, M. Larrañaga, A. Eceiza, M. A. Corcuera, I. Mondragon in “*Kinetics and Morphology of an Epoxy Resin Modified with PEO-PPO-PEO Block Copolymers*”. *Macromolecules*, **239** 30-35 (2006).
- Dean 2001** J.M. Dean, P.M. Lipic, R.B. Grubbs, R.F. Cook, F.S. Bates in “*Micellar structure and mechanical properties of block copolymer-modified epoxies*”. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, **39** 2996-3010 (2001).
- Easton 1999** C.J. Easton, S.F. Lincoln in “*Modified Cyclodextrins: Scaffold and Templates for Supramolecular Chemistry*”. Imperial Collage Press, London (1999).
- Fujita 1999** H. Fujita, T. Ooya, N. Yui, in “*Thermally Induced Localization of Cyclodextrins in a Polyrotaxane Consisting of β -Cyclodextrins and Poly(ethylene glycol)-Poly(propylene glycol)-Poly(ethylene glycol) Triblock Copolymer*”.

- Macromolecules*, 32 2534 – 2541 (1999).
- Gerard 1991** J.F. Gerard, J. Galy, J.P. Pascault, S. Cukierman, J.L. Halary, in “*Viscoelastic Response of Model Epoxy Network in the Glass Transition Region*”. *Polymer Engineering and Science*, 31 (8) 615-621 (1991).
- González 2003** S. González Prolongo en “*Termoestables híbridos órgano-inorgánicos. Síntesis, Caracterización y Propiedades*”. Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés (2003).
- González 2008** M.G. González en “*Termoestables Híbridos Basados en Resinas Epoxi Hidrogenadas y Polisiloxanos: Curado, Morfología y Modificación con HTPB y PMMA*”. Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés (2008).
- Grubbs 2000** R.B. Grubbs, J.M. Dean, M.E. Broz, F.S. Bates in “*Reactive Block Copolymers for Modification of Thermosetting Epoxy*”. *Macromolecules*, 33 9522-9534 (2000).
- Guo 1999** C. Guo, H. Liu, J. Wang, J. Chen, in “*Conformational Structure of Triblock Copolymers by FT-Raman and FTIR Spectroscopy*”. *Journal of Colloid and Interface Science* 209 368-375 (1999).
- Guo 2001** Q. Guo, C. Harrats, G. Groenincks, M.H.J. Koch, in “*Miscibility, Crystallization Kinetics and Real-Time Small-Angle X-Ray Scattering Investigation of the Semicrystalline Morphology in Thermosetting Polymer Blends of Epoxy Resin and Poly (Ethylene Oxide)*”, *Polymer*, 42 4127-4140, (2001).
- Guo 2002** Q. Guo, R. Thomann, W. Gronski in “*Phase Behaviour, Crystallization, and Hierarchical Nanostructures in Self-Organized Thermoset Blends of Epoxy Resin and Amphiphilic Poly (ethylene oxide)-block-poly (propylene oxide)-block-poly (ethylene oxide) Triblock Copolymers*”. *Macromolecules*, 35 3133-3144 (2002).
- Guo 2003** Q. Guo, R. Thomann, W. Gronski, R. Staneva, R. Ivanova, B. Stühn in “*Nanostructures, Semicrystalline Morphology, and Nanoscale Confinement Effect on the Crystallization Kinetics in Self-Organized Block Copolymer/Thermoset Blends*”. *Macromolecules*, 36 3635-3645 (2003).
- Hamerton 1997** I. Hamerton in “*Recent Development in Epoxy Resins*”. *Rapra Review Reports*, 8 (7) (1996).
- Harada 1990** A. Harada, M. Kamachi in “*Complex Formation between Poly (ethylene glycol) and α -Ciclodextryn*”. *Macromolecules*, 23 2821-2823 (1990).
- Harada 1994** A. Harada, J. Li, M. Kamachi, in “*Formation of Inclusion Complexes of Monodisperse Oligo(ethylene glycol) with α -Cyclodextrin*”. *Macromolecules*, 27 (16) 4538 – 4543, (1994).
- Harada 1995** A. Harada, M. Okada, J. Li, M. Kamachi, in “*Preparation and Characterization of Inclusion Complexes of Poly(propylene glycol) with Cyclodextrins*”.

- Macromolecules*, 28 8406 – 8411, (1995).
- Harada 1996** A. Harada, in “*Preparation and Structures of Supramolecules between Cyclodextrins and Polymers*”. *Coordination Chemistry Reviews*, 148 115 – 133, (1996).
- Hernández 2002** H.H. Albañil, E.E. Mora en “*Mecánica de Fractura y Análisis de Falla*”. Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá (2002).
- Hillmyer 1997** M. A. Hillmyer, P. M. Lipic, D. A. Hajduk, k. Almdal, F. S. Bates in “*Self-Assembly and Polymerization of Epoxy Resin-Amphiphilic Block Copolymer Nanocomposites*” *Journal of the American Chemical Society*, 119 2749-2750, (1997).
- Huang 2005** F. Huang, H.W. Gibson in “*Polypseudorotaxanes and polyrotaxanes*”. *Progress in Polymer Science*, 30 982-1018 (2005).
- Huang 2008** J. Huang, Z. Zhou, M. Wei, Y. Chen, P.R. Chang, in “*Soy Protein-Based Nanocomposites Reinforced by Supramolecular Nanoplatelets Assembled from Pluronic Polymers/ β -Cyclodextrins Pseudopolyrotaxanes*”. *Journal of Applied Polymer Science*, 107 409 – 417, (2008).
- Kalpajian 2001** S. Kalpakjian, R. S. Schmid in “*Manufacturing Engineering and Technology*”. Prentice-Hall, Nueva Jersey (2001).
- Koo 2006** J.H. Koo in “*Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization and Applications*”, McGraw-Hill, New York, (2006).
- Larrañaga 2005** M. Larrañaga, N. Gabilondo, G. Kortaberria, E. Serrano, P. Remiro, C.C. Riccardi, I. Mondragon in “*Micro- or nanoseparated phases in thermoset blends of an epoxy resin and PEO-PPO-PEO triblock copolymer*”. *Polymer*, 46 7082-7093 (2005).
- Larrañaga 2006** M. Larrañaga, P. Arruti, E. Serrano, K. de la Caba, P.M. Remiro, C.C. Riccardi, I. Mondragón in “*Towards microphase separation in epoxy 121licol121 containing PEO/PPO/PEO block copolymers by controlling cure conditions and molar ratios between blocks. Part 2.Structural characterization*”. *Colloid Polymer Science*, 284 1419-1430 (2006).
- Larrañaga 2007** M. Larrañaga, E. Serrano, M.D. Martín, A. Tercjak, G. Kortaberria, K. de la Caba, C.C. Riccardi, I. Mondragón in “*Mechanical properties–morphology relationships in nano-/microstructured epoxy matrices modified with PEO–PPO–PEO block copolymers*”. *Polymer International*, 56 1392-1403 (2007).
- Lazzara 2008** G. Lazzara, S. Milioto in “*Copolymer-Cyclodextrin Inclusion Complexes in Water and Solid State. A Physico-Chemical Study*”. *Journal of Physical Chemistry*, 112 11887-11895 (2008).
- Lipic 1998** P.M. Lipic, F.S. Bates, M.A. Hillmayer in “*Nanostructures Thermosets from Self-Assembled Amphiphilic Block Copolymer Epoxy Resin Mixtures*”. *Journal of American Chemistry Society*, 120 8963-8970 (1998).

- Liu 2005** W. Liu, S. V. Hoa, M. Pugh in “*Fracture toughness and water uptake of high-performance epoxy/nanoclay nanocomposites*”. *Composites Science and Technology*, 65 2364-2373 (2005).
- Lu 1992** X. Lu, R.A. Weiss, in “*Relationship between the Glass Transition Temperature and the Interaction Parameter of Miscible Binary Polymer Blends*”. *Macromolecules*, 25 3242-3246 (1992).
- Martín 2004** E.M. Martín in “*Cyclodextrines and their uses: a Review*”. *Process Biochemistry* 39 1033-1046 (2004).
- May 1988** C.A. May in “*Epoxy Resins. Chemistry and Technology*”. Marcel Dekker, New York (1988).
- Mei 2010** A. Mei, X. Guo, Y. Ding, X. Zhang, J. Xu, Z. Fan, B. Du, in “*PNIPAm-PEO-PPO-PEO-PNIPAm Pentablock Terpolymer: Synthesis and Chain Behaviour in Aqueous Solution*”. *Macromolecules*, 43 7310–7320 (2001).
- Meng 2006a** F. Meng, S. Zheng, W. Zhang, H. Li, Q. Liang in “*Nanostructured Thermosetting Blends of Epoxy Resin and Amphiphilic Poly(ϵ -caprolactone)-block-polybutadiene-block-poly(ϵ -caprolactone) Triblock Copolymer*”. *Macromolecules*, 39 711-719 (2006).
- Meng 2006b** F. Meng, S. Zheng, H. Li, Q. Liang in “*Formation of Ordered Nanostructured in Epoxy Thermosets: A Mechanism of Reaction-Induced Microphase Separation*”. *Macromolecules*, 39 5072-5080 (2006).
- Mijovic 2000** J. Mijovic, M. Shen, J. W. Sy, I. Mondragón in “*Dynamics and Morphology in Nanostructured Thermoset Network/Block Copolymer Blends during Network Formation*”. *Macromolecules*, 33 (14) 5235-5244 (2000).
- Moczó 200** J. Moczó, B. Pukánsky in “*Polymer Micro and Nanocomposites: Structure, Interactions, Properties*”. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14 535–563 (2008).
- Montazeri 2012** A. Montazeri, K. Pourshamsian, M. Riazian, in “*Viscoelastic Properties and Determination of Free Volume Fraction of Multi-Walled Carbon Nanotube/Epoxy Composite using Dynamic Mechanical Thermal Analysis*”. *Materials and Design*, 36 408–414 (2012).
- Morell 2012** M. Morell, X. F. Francis, J. Gombau, F. Ferrando, A. Lederer, X. Ramis in “*Multiarm star poly(glycido)-block-poly(syrene) as modifier of anionically cured diglicidylether of bisphenol A thermosetting coatings*”. *Progress in Organic Coating*, 73 62-69 (2012).
- Pantaleón 2009** R. Pantaleón en “*Nanocomposites de sílice y polimetilmetacrilato. Caracterización por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier*”. Proyecto Fin de

Carrera, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés (2009).

- Pascault 2002** J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R.J.J. Williams, in “*Thermosetting Polymers*”, Marcel Dekker, New York, (2002).
- Pascault 2010** J.P. Pascault, R. J. J. Williams in “*Epoxy Polymers. New Materials and Innovations*”. Wiley-VCH, Verlag Gmbh & Co., Weinheim (2010).
- Qi 2006** B. Qi, Q. X. Zhang, M. Bannister, Y. W. Mai in “*Investigation of mechanical properties of DGEBA-based epoxy resin with nanoclays additives*”. *Composite Structures*, 75 514-519 (2006).
- Qin 2010** J. Qin, X. Meng, B. Li, W. Ha, X. Yu, S. Zhang, in “*Self-Assembly of β -Cyclodextrin and Pluronic into Hollow Nanospheres in Aqueous Solution*”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 350 447–452 (2010).
- Ratna 2007** D. Ratna in “*Epoxy Composites: Impact Resistance and Flame Retardancy*”. Rapra (2007).
- Rebizant 2003** V. Rebizant, V. Abetz, F. Tournilhac, F. Court, L. Leibler in “*Reactive Tetrablock Copolymers Containig Glycidil Methacrylate. Syntesis and Morphology Control in Epoxy-Amine Networks*”. *Macromolecules*, 36 9889-9896 (2003).
- Rebizant 2004** V. Rebizant, A.S. Venet, F. Tournilhac, E. Girard-Reydet, C. Navarro, J.P. Pascault, L. Leibler in “*Chemistry and Mechanical Properties of Epoxy-Based Thermosets Reinforced by Reactive and Nonreactive SBMX Block Copolymers*”. *Macromolecules*, 37 8017-8027 (2004).
- Riddick 1986** J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano, in “*Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*”, 4th Edition, *Techniques of Chemistry: Volume II*, John Wiley & Sons, New York (1986).
- Ritzenthaler 2002** S. Ritzenthaler, F. Court, L. David, E. Girard-Reydet, L. Leibler, J.M. Pascault in “*ABC Triblock Copolymers/Epoxy–Diamine Blends. 1. Keys To Achieve Nanostructured Thermosets*”. *Macromolecules*, 35 6245-6254 (2002).
- Ritzenthaler 2003** S. Ritzenthaler, F. Court, E. Girard-Reydet, J.P. Pascault in “*ABC Triblock Copolymers/Epoxy–Diamine Blends. 2. Parameters Controlling the Morphologies and Properties*”. *Macromolecules*, 36 118-126 (2003).
- Ruiz-Pérez 2008** L. Ruiz-Pérez, G.J. Royston, J. Patrick A. Fairclough, A.J. Ryan in “*Toughening by nanostructure*”. *Polymer*, 49 4475-4488 (2008).
- Sánchez 2013** A. Sánchez en “*Propiedades de un Sistema Epoxy reforzado con Polirrotaxanos de Pluronic y β -Ciclodextrina*”. Trabajo Fin de Grado, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés (2013).
- Scheirs 2000** J. Scheirs in “*Compositional and Failure Analysis of Polymers: A Practical Approach*”. Wiley (2000).

- Serena 2010** P.A. Serena en “La Nanotecnología”. Catarata, Madrid (2010).
- Sierra 2010** I.S. Alonso, D.P. Quintanilla, S.G. Ruiz, S.M. Zarcero en “*Análisis Instrumental*”. Netbiblo, La Coruña (2010).
- Skoog 2008** D.A. Skoog, S.R. Crouch, F.J. Holler en “*Principios de Análisis Instrumental*”. Cengage Learning (2008).
- Su 2002 a** Y.-L. Su, J. Wang, H.-Z. Liu, in “*Melt, Hydration and Micellization of the PEO-PPO-PEO block Copolymer Studied by FTIR Spectroscopy*”. *Journal of Colloid and Interface Science*, **251** 417–423 (2002).
- Su 2002 b** Y.-L. Su, J. Wang, H.-Z. Liu, in “*FTIR Spectroscopic Investigation of Effects of Temperature and Concentration on PEO-PPO-PEO Block Copolymer Properties in Aqueous Solution*”. *Macromolecules*, **35** 6426–6431 (2002).
- Topchieva 1993** I.N. Topchieva, E.L. Kolomnikova, M.I. Banatskaya, V.A. Kabanov, in “*Complexation Between β -Cyclodextrins and Poly(ethylene glycol)-Poly(propylene glycol) Block Copolymers*”. *Polymer Science*, **35** (4) 464 – 466 (1993).
- Topchieva 1994** I.N. Topchieva, A.L. Blyumenfel, A.A. Klyamkin, V.A. Polyakov, V.A. Kabanov, in “*Supramolecular Structures 124licol124n Poly(ethylene 124licol)-Poly(propylene glycol) Block Copolymers and Cyclodextrins*”. *Polymer Science*, **36** (2) 221–227 (1994).
- Tsai 2010** C.-C. Tsai, S. Leng, K.-U. Jeong, R.M. Van Horn, C.-L. Wang, W.-B. Zhang, M.J. Graham, J. Huang, R.-M. Ho, Y. Chen, B. Lotz, S.Z.D. Cheng, in “*Supramolecular Structure of β -Cyclodextrin and Poly(ethylene oxide)-Block-Poly(propylene oxide)-Block-Poly(ethylene oxide) Inclusion Complexes*”. *Macromolecules*, **43** (22) 9454 – 9461 (2010).
- Twardowski 2007** T.E. Twardowski in “*Introduction to Nanocomposite Materials: Properties, Processing, Characterization*”. DEStech Publications (2007).
- Villamana 2012** A.Villamana en “*Propiedades mecánicas y desgaste de materiales compuestos de matriz epoxi*”. Proyecto Fin de Carrera, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés (2012).
- Wang 2010** J. Wang, P. Gao, L. Ye, A.-Y. Zhang, Z.-G. Feng, in “*Solvent- and Thermoresponsive Polyrotaxanes with β -Cyclodextrin Dispersed/Aggregated Structures on a Pluronic F127 Backbone*”. *Journal of Physical Chemistry B* **114** 5342–5349 (2010).
- Wang 2011** J. Wang, P. J. Wang, L. Ye, A.Y. Zhang, Z.G. Feng, in “*Residing States of β -Cyclodextrins in Solid-State Polyrotaxanes Comprising Pluronic F127 and PNIPAAm*”. *Polymer* **52** 5362–5368 (2011).
- Wenz 1992** G. Wenz, B. Keller in “*Threading Cyclodextrin Ring on Polymer Chain*”.

Angewandte Chemie International Edition, 31 197-199 (1992).

- Wenz 2006** G. Wenz, B.-H. Han, A. Müller, in “Cyclodextrin Rotaxanes and Polyrotaxanes”. *Chemical Reviews*, 106 782 – 817, (2006).
- Wenz 2009** G. Wenz in “Recognition of Monomers and Polymers by Ciclodextrins”. *Advanced Polymer Sciences*, 222 1-54 (2009).
- Xu 2012** K. Xu en “Efecto de pseudopolirrotaxanos como nanorrefuerzos en matrices poliméricas”. Proyecto Fin de Carrera, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés (2012).
- Yang 2009** C. Yang, X. Ni, J. Li, in “Synthesis of Polyrotaxanes Consisting of Multiple α -Cyclodextrin Rings Threaded on Reverse Pluronic PPO-PEO-PPO Triblock Copolymers Based on Block-Selected Inclusion Complexation”. *European Polymer Journal*, 45 1570–1579 (2009).
- Zheng 1997** S. Zheng, J. Huang, Y. Li, Q. Guo in “A DSC Study of Miscibility and Phase Separation in Crystalline Polymer Blends of Phenolphthalein Poly (ether ether sulfone) and Poly(ethylene oxide)”. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 35 (9) 1383-1392 (1997).

Glosario

DGEBA	Diglicidiléter de Bisfenol A
DMTA	Análisis Termo-Mecánico-Dinámico
DRX	Difracción de Rayos X
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier
MDA	4,4' Metilendianilina
MMA	Metilmetacrilato
PMMA	Polimetilmetacrilato
PPR	Pseudopolirrotaxano
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
T _g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
β-CD	β-Ciclodextrina